

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 4 日
Date of Application:

Kaoru IWATO
IMAGE FORMING MATERIAL
January 21, 2004
Darryl Mexic
2 of 2

Q79439

202-293-7060

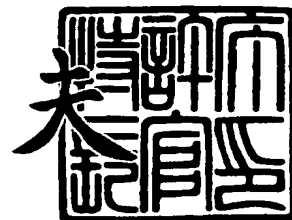
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 5 9 0 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 1 5 9 0 5]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 8 2 8 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04662

【提出日】 平成15年 1月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41C 1/055 501
G03F 7/038

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 岩戸 薫

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】**【識別番号】** 100099025**【弁理士】****【氏名又は名称】** 福田 浩志**【電話番号】** 03-3357-5171**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 006839**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9800120**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、少なくとも (A) 構造単位としてフェノールを含むノボラック型フェノール樹脂、(B) 光熱変換剤、及び (C) 下記一般式 (1) で表される化合物、を含有する画像形成層を有することを特徴とする画像形成材料。

【化 1】



[一般式 (1) 中、 R^1 は N^1 原子を含む環構造を形成する残基を表す。 R^2 及び R^3 は、各々独立に有機基を表し、互いに結合して環構造を形成してもよい。また、 R^2 及び R^3 の少なくとも一方が、 R^1 と互いに結合して環構造を形成してもよい。 X^- は、有機酸又は無機酸の共役塩基を表す。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は画像形成材料に係り、より詳細には、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できる、所謂ダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版として有用なポジ型画像形成材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。

【0003】

従来公知のダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型感光性画像形成材料にお

いては、アルカリ水溶液可溶性樹脂としてノボラック樹脂等が用いられている。例えば、ポジ型感光性画像形成材料としては、ノボラック樹脂等のフェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂に、光を吸収して熱を発生する物質と、種々のオニウム塩、キノンジアジド化合物類等のようなポジ型感光性化合物を添加したものであって、該ポジ型感光性化合物が、画像部ではアルカリ水溶液可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、非画像部では熱により溶解阻止能を発現しなくなり、現像により除去され得るようになって、画像が形成されるものが開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0004】

また、ポジ型感光性画像形成材料としては、光を吸収して熱を発生する物質と、熱によりアルカリ水溶液溶解性が変化する樹脂とからなるものであって、画像部ではアルカリ水溶液溶解性が低く、非画像部では熱によりアルカリ水溶液可溶性が高くなり、現像により除去され得るようになって画像が形成されるものが開示されている（特許文献2及び3参照。）。

【0005】

従来の平版印刷用原版において、ノボラック樹脂は、溶解抑制剤と強く相互作用するため、露光部と非露光部とで現像液に対する溶解性の差が大きくなること、インキ受容性に優れること等の理由から、特に好ましく用いられている。そして、赤外線レーザ用ポジ型感光性画像形成材料についても、同様の理由からノボラック樹脂が用いられている。該ノボラック樹脂としては、特にフェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類を、酸性条件下においてホルムアルデヒドを用いて重合したものが一般的である。

【0006】

溶解抑制剤としては多岐に渡る化合物が検討されているが、とりわけオニウム塩型の溶解抑制剤が非常に強い溶解抑制能を示すことが知られている。しかし、一般的なオニウム塩化合物の添加では、高い溶解抑制能による未露光部の耐アルカリ性向上効果は得られるが、感度の低下を招くことが問題であった。この問題を克服する手段として、特定のオニウム塩を用いる新たな感光材料が開示されている。例えば、下記特許文献4に開示されるオニウム塩や、特願2001-39

8047号明細書に開示される4級アンモニウム塩は、高い溶解抑制能と高感度を両立する優れた特性を示すことが分かってきている。

【0007】

しかし、前述のオニウム塩型溶解抑制剤を用いた感光材料は、露光後時間が経つと現像性が低下し現像不良を発生する問題があることが分かってきた。このような露光後の経時による現像性の低下は、製版工程において問題であり、改善が求められている。（なお、以下、露光後の現像性変動の度合いの大小を、焼きだめ性の良否で表し、現像性の低下が大きいものほど「焼きだめ性が悪い」と称する。）

【0008】

【特許文献1】

特開平7-285275号公報

【特許文献2】

国際公開第97/39894号パンフレット

【特許文献3】

欧州特許出願公開第0823327A2号明細書

【特許文献4】

特開2002-278050号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、ヒートモード対応ポジ型平版印刷版原版に有用であり、露光部と非露光部との現像液に対する溶解性の差（溶解性ディスクリミネーション：以下、適宜「溶解性ディスクリ」と称する。）に優れ、且つ、露光後の経時による現像性変化の度合いが小さい（焼きだめ性が良好な）画像形成材料を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、検討の結果、構造単位としてフェノールを含むノボラック型フェノール樹脂と特定のアンモニウム化合物とを併用して画像形成層に適用するこ

とにより、感度及び現像ラチチュードを低下させることなく、焼きだめ性を大きく改善可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明の画像形成材料は、支持体上に、少なくとも（A）構造単位としてフェノールを含むノボラック型フェノール樹脂（以下、適宜「特定ノボラック樹脂」と称する。）、（B）光熱変換剤、及び（C）下記一般式（1）で表される化合物（以下、適宜「特定アンモニウム化合物」と称する。）、を含有する画像形成層を有することを特徴とする。

【0012】

【化2】



【0013】

一般式（1）中、 R^1 は N^1 原子を含む環構造を形成する残基を表す。 R^2 及び R^3 は、各々独立に有機基を表し、互いに結合して環構造を形成してもよい。また、 R^2 及び R^3 の少なくとも一方が、 R^1 と互いに結合して環構造を形成してもよい。 X^- は、有機酸又は無機酸の共役塩基を表す。

【0014】

一般に、現像ラチチュードを犠牲にすれば焼きだめ性は確保できる。しかしながら、驚くべきことに、本発明においては、上記構成としたことにより、感度と現像ラチチュードとを両立した上で、焼きだめ性をも向上させることが可能となったのである。

【0015】

なお、本発明において「ヒートモード対応」とは、ヒートモード露光による記録が可能であることを意味する。

本発明におけるヒートモード露光の定義について詳述する。Hans-Joachim Timpe, IS&Ts NIP 15:1999 International Conference on Digital Printin

g Technologies. p209に記載されているように、感光体材料において光吸収物質（例えば色素）を光励起させ、化学的或いは物理的变化を経て、画像を形成するその光吸収物質の光励起から化学的或いは物理的变化までのプロセスには大きく分けて二つのモードが存在することが知られている。1つは光励起された光吸収物質が感光材料中の他の反応物質と何らかの光化学的相互作用（例えば、エネルギー移動、電子移動）をすることで失活し、その結果として活性化した反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるフォトンモードであり、もう1つは光励起された光吸収物質が熱を発生し失活し、その熱を利用して反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるヒートモードである。その他、物質が局所的に集まった光のエネルギーにより爆発的に飛び散るアブレーションや1分子が多数の光子を一度に吸収する多光子吸収など特殊なモードもあるがここでは省略する。

【0016】

上述の各モードを利用した露光プロセスをフォトンモード露光及びヒートモード露光と呼ぶ。フォトンモード露光とヒートモード露光の技術的な違いは、目的とする反応のエネルギー量に対し露光する数個の光子のエネルギー量を加算して使用できるかどうかである。例えば、 n 個の光子を用いて、ある反応を起こすことを考える。フォトンモード露光では光化学的相互作用を利用しているため、量子のエネルギー及び運動量保存則の要請により1光子のエネルギーを足し併せて使用することができない。つまり、何らかの反応を起こすためには「1光子のエネルギー量 \geq 反応のエネルギー量」の関係が必要である。一方、ヒートモード露光では光励起後に熱を発生し、光エネルギーを熱に変換し利用するためエネルギー量の足し併せが可能となる。そのため、「 n 個の光子のエネルギー量 \geq 反応のエネルギー量」の関係があれば充分となる。但し、このエネルギー量加算には熱拡散による制約を受ける。即ち、今注目している露光部分（反応点）から熱拡散により熱が逃げるまでに次の光励起-失活過程が起こり熱が発生すれば、熱は確実に蓄積加算し、その部分の温度上昇につながる。しかし、次の熱の発生が遅い場合には熱が逃げて蓄積されない。つまり、ヒートモード露光では同じ全露光エネルギー量であっても高エネルギー量の光を短い時間照射した場合と低エネルギー

一量の光を長い時間照射した場合とでは結果が異なり、短時間の方が熱の蓄積に有利になる。

【0017】

無論、フォトンモード露光では後続反応種の拡散の影響で似たような現象が起こる場合もあるが、基本的には、このようなことは起こらない。

即ち、感光材料の特性として見た場合、フォトンモードでは露光パワー密度 (W/cm^2) (=単位時間当たりのエネルギー密度) に対し感光材料の固有感度 (画像形成に必要な反応のためのエネルギー量) は一定となるが、ヒートモードでは露光パワー密度に対し感光材料の固有感度が上昇することになる。従って、実際に画像記録材料として実用上、必要な生産性を維持できる程度の露光時間を固定すると、各モードを比較した場合、フォトンモード露光では通常は約 $0.1 mJ/cm^2$ 程度の高感度化が達成できるものの、どのように少ない露光量でも反応が起こるため、未露光部での低露光カブリの問題が生じ易い。これに対し、ヒートモード露光では、ある一定以上の露光量でないと反応が起こらず、また、感光材料の熱安定性との関係から通常は $50 mJ/cm^2$ 程度が必要となるが、低露光カブリの問題が回避される。

そして、事実上ヒートモード露光では感光材料の版面での露光パワー密度が $5000 W/cm^2$ 以上が必要であり、好ましくは $10000 W/cm^2$ 以上が必要となる。但し、ここでは詳しく述べなかったが $5.0 \times 10^5 W/cm^2$ 以上の高パワー密度レーザーを利用するとアブレーションが起こり、光源を汚す等の問題から好ましくない。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の画像形成材料は、支持体上に、少なくとも (A) 構造単位としてフェノールを含むノボラック型フェノール樹脂、(B) 光熱変換剤、及び (C) 前記一般式 (1) で表される化合物、を含有する画像形成層を有して構成される。以下に、本発明に係る画像形成層を構成する各成分について順次説明する。

【0019】

〔(A) 構造単位としてフェノールを含むノボラック型フェノール樹脂〕

本発明に係る画像形成層は、構造単位としてフェノールを含むノボラック型フェノール樹脂（特定ノボラック樹脂）を含有する。この特定ノボラック樹脂は、分子内に構造単位としてフェノールを含むものであれば特に制限はないが、好ましくは、構造単位としてのフェノールが、ノボラック樹脂を構成する構造単位中、20～90モル%であることが好ましく、さらに好ましくは31～85モル%であり、最も好ましくは51～80モル%の範囲である。

【0020】

このような特定ノボラック樹脂としては、(A-1) フェノールと下記一般式 (I) で示される置換フェノール類をアルデヒド類で縮合してなる樹脂が好ましい態様として挙げられる。さらに好ましい態様としては、(A-2) フェノールと、クレゾール及びキシレノールから選ばれるフェノール類とをアルデヒド類で縮合してなる樹脂、から選択される樹脂が挙げられる。ここで、特定ノボラックを構成する、フェノール以外の構造単位である置換フェノールの成分数は複数であってもよい。

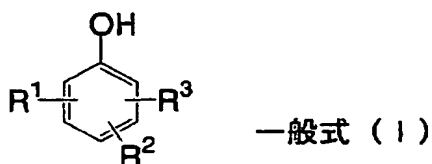
【0021】

＜(A-1) フェノールと下記一般式 (I) で示される置換フェノール類とをアルデヒド類で縮合してなる樹脂＞

まず、(A-1) フェノールと下記一般式 (I) で示される置換フェノール類とをアルデヒド類で縮合してなる樹脂（以下、適宜「(A-1) 樹脂」と称する）について詳細に説明する。

【0022】

【化3】



【0023】

一般式 (I) において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル

基、又はハロゲン原子を表す。アルキル基としては、炭素数1～3のアルキル基であることが好ましく、より好ましくは炭素数1又は2のアルキル基である。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子のいずれかであり、好ましくは塩素原子又は臭素原子である。また、R³は炭素数3～6のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

【0024】

(A-1) 樹脂の成分として使用される一般式(I)で表される置換フェノール類としては、具体的には、イソプロピルフェノール、*t*-ブチルフェノール、*t*-アミルフェノール、ヘキシルフェノール、シクロヘキシルフェノール、3-メチル-4-クロロ-6-*t*-ブチルフェノール、イソプロピルクレゾール、*t*-ブチルクレゾール、*t*-アミルクレゾール、等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、*t*-ブチルフェノール、*t*-ブチルクレゾールである。

【0025】

(A-1) 樹脂に用いられるアルデヒド類の例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド等の脂肪族及び芳香族アルデヒドが挙げられる。これらの中でも、好ましくは、ホルムアルデヒド又はアセトアルデヒドである。

【0026】

(A-1) 樹脂を構成するモノマー中のフェノール含有率は、好ましくは21～90モル%であり、31～85モル%であることがさらに好ましく、51～80モル%であることが最も好ましい。

また、(A-1) 樹脂の重量平均分子量は、好ましくは500～50000であり、更に700～20000であることが好ましく、特に1000～10000であることが好ましい。

【0027】

本発明に係る画像形成層中の全固形分に対する(A-1) 樹脂の割合は、好ましくは0.1質量%～20質量%であり、更に0.2質量%～10質量%であることが好ましく、特に0.2質量%～5質量%であることが好ましい。0.1質量%未満である場合、添加による効果が乏しく、また20質量%を超えて添加し

た場合感度が低下する傾向にある。

【0028】

＜(A-2) フェノールと、クレゾール及びキシレノールから選ばれるフェノール類と、をアルデヒド類で縮合してなる樹脂＞

次に、前記(A-2) フェノールと、クレゾール及びキシレノールから選ばれるフェノール類と、をアルデヒド類で縮合してなる樹脂(以下、適宜「(A-2) 樹脂」と称する。)について詳細に説明する。

【0029】

(A-2) 樹脂を得るための縮合反応に用いられるアルデヒド類としては、(A-1) 樹脂の説明において述べたものが同様に挙げられる。

【0030】

本発明に用いる(A-2) 樹脂としては、フェノールホルムアルデヒド樹脂、フェノール／クレゾール(m-, p-, 又はm-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂などが好ましく挙げられる。

【0031】

(A-2) 樹脂を構成するモノマー中のフェノール含有率は、好ましくは21～90モル%であり、更に31～85モル%であることが好ましく、特に51～80モル%であることが好ましい。また、モノマー中にm-クレゾールを10モル%以上含有させた方が好ましい。

【0032】

(A-2) 樹脂の重量平均分子量は、好ましくは500～50000であり、更に700～20000であることが好ましく、特に1000～10000であることが好ましい。また、その数平均分子量が500以上であることが好ましく、750～650,000であることがより好ましい。分散度(重量平均分子量／数平均分子量)は、1.1～10であることが好ましい。

【0033】

また、本発明に用いる(A-2) 樹脂は、画像形成材料の画像記録層全固形分中、10質量%～95質量%であることが好ましく、更に20質量%～90質量%であることが好ましい。含有量が10質量%未満の場合、バーニング処理によ

る耐刷向上効果が低くて使用できない場合がある。

【0034】

本発明に係る(A-1)樹脂、(A-2)樹脂などの特定ノボラック樹脂は1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

本発明に係る特定ノボラック樹脂以外の一般的なノボラック樹脂を併用することもできる。その場合、特定ノボラック樹脂以外のノボラック樹脂は、全ノボラック樹脂に対して5～50質量%の範囲で混合することができ、5～30質量%であることが好ましく、5～20質量%の範囲であることが特に好ましい。

【0035】

本発明に係る特定ノボラック樹脂の製造方法としては、例えば、「新実験化学講座[19] 高分子化学[I]」(1993年、丸善出版)、第300項に記載の如く、フェノール及び置換フェノール類(例えば、(A-1)樹脂、(A-2)樹脂の説明において挙げた第2の成分であるクレゾール類など)を溶媒中、酸を触媒として、ホルムアルデヒド水溶液と共に反応させて、フェノールと、置換フェノール成分におけるo-位またはp-位と、ホルムアルデヒドとを、脱水縮合させることにより製造することができる。

【0036】

フェノール及び置換フェノール成分のo-位又はp-位と、ホルムアルデヒドとの脱水縮合は、フェノール及び置換フェノール成分の総質量として、これを濃度60～90質量%、好ましくは70～80質量%になるよう溶媒溶液に、ホルムアルデヒドをフェノール及び置換フェノール成分の総モル数に対するモル比率が0.2～2.0、好ましくは0.4～1.4、特に好ましくは0.6～1.2になるよう加え、更に、酸触媒をフェノール及び置換フェノール成分の総モル数に対するモル比率が0.01～0.1、好ましくは0.02～0.05になるように10℃～150℃の範囲の温度条件下で加え、その温度範囲に維持しながら数時間攪拌することにより行うことができる。なお、反応温度は、70℃～150℃の範囲であることが好ましく、90℃～140℃の範囲であることがより好ましい。

【0037】

用いられる溶媒としては、例えば、水、酢酸、メタノール、エタノール、2-プロパノール、2-メトキシエタノール、エチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート、4-メチル-2-ペンタノン、ジオキサン、キシレン、ベンゼン等が挙げられる。

【0038】

また、上記酸触媒としては、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸、シユウ酸、酒石酸、クエン酸、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、酢酸コバルト、メチルスルホン酸マグネシウム、塩化アルミニウム、酸化亜鉛等を挙げることができる。

【0039】

合成したフェノール樹脂の残存モノマー及びダイマーは蒸留により除去し、その残留モノマー及びダイマー濃度が0.01~10質量%まで蒸留することが好ましく、0.01~2.0質量%まで蒸留することがさらに好ましい。

【0040】

本発明において好適に用いられる特定ノボラック樹脂の具体例（S-1~S-16）を以下に示す。

（S-1）フェノールとm-クレゾールとp-クレゾールの縮重合体

（モル比30：50：20、重量平均分子量4000）

（S-2）フェノールとm-クレゾールとo-クレゾールの縮重合体

（モル比50：30：20、重量平均分子量5500）

（S-3）フェノールとm-クレゾールとp-クレゾールの縮重合体

（モル比70：10：20、重量平均分子量4500）

（S-4）フェノールとm-クレゾールとp-クレゾールの縮重合体

（モル比50：30：20、重量平均分子量4200）

（S-5）フェノールとm-クレゾールの縮重合体

（モル比70：30、重量平均分子量4500）

（S-6）フェノールとp-クレゾールの縮重合体

（モル比60：40、重量平均分子量6000）

（S-7）フェノールとo-クレゾールの縮重合体

（モル比50：50、重量平均分子量3900）

(S-8) フェノールと p-エチルフェノールの縮重合体

(モル比 40 : 60、重量平均分子量 4000)

(S-9) フェノールと p-ターシャリーブチルフェノールの縮重合体

(モル比 80 : 20、重量平均分子量 5000)

【0041】

(S-10) フェノールと 2, 5-キシレノールの縮重合体

(モル比 90 : 10、重量平均分子量 8000)

(S-11) フェノールと 2, 3-キシレノールの縮重合体

(モル比 75 : 25、重量平均分子量 4400)

(S-12) フェノールと 2, 4-キシレノールの縮重合体

(モル比 80 : 20、重量平均分子量 5500)

(S-13) フェノールと 3, 4-キシレノールの縮重合体

(モル比 70 : 30、重量平均分子量 7400)

(S-14) フェノールと p-ノニルフェノールの縮重合体

(モル比 30 : 70、重量平均分子量 9800)

(S-15) フェノールと p-フェニルフェノールの縮重合体

(モル比 65 : 45、重量平均分子量 4000)

(S-16) フェノールと o-フェニルフェノールの縮重合体

(モル比 50 : 50、重量平均分子量 4500)

(S-17) フェノールと m-クレゾールと 2, 5-キシレノールの縮重合体

(モル比 80 : 15 : 5、重量平均分子量 5500)

(S-18) フェノールと m-クレゾールと p-フェニルフェノールの縮重合体

(モル比 40 : 10 : 50、重量平均分子量 4500)

これらの中においても、(S-1) ~ (S-13) が好ましく、特に、(S-1) ~ (S-8) がより好ましい。

【0042】

なお、本発明に係る特定ノブラック樹脂が構造単位として有するフェノールは、置換フェノール類に比べて活性点が多いため、得られたポリマーが全体として三次元構造を形成し易い。このため、ヒートモード露光時には、かかる三

次元構造に起因して一旦解除された特定アンモニウム化合物（インヒビター）との相互作用が、再び形成し難くなるものと考えられる。

ここで、露光後の経時による溶解性（焼きだめ性）の低下の原因は、ノボラック樹脂等のアルカリ可溶性樹脂とインヒビターとの相互作用が時間とともに回復することに起因すると推測されるところ、本発明においては、上記特定ノボラック樹脂を用いたことで、露光部におけるノボラック樹脂と特定アンモニウム化合物との相互作用の回復が効果的に阻害され、本発明の効果が発揮されるものと考えられる。

【0043】

本発明に係る画像形成層には、前記特定ノボラック樹脂以外に、水不溶且つアルカリ水可溶性樹脂（以下、適宜「他のアルカリ可溶性樹脂」と称する。）を併用することができ、これらを併用することは現像ラチチュード拡大の観点から好ましい。

【0044】

他のアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、N-（4-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミドの共重合体、ヒドロキノンモノメタクリレート共重合体の他、特開平7-28244号公報記載のスルホニルイミド系ポリマー、特開平7-36184号公報記載のカルボキシル基含有ポリマーなどが挙げられる。その他特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号に記載のスルホンアミド基を有するアクリル系樹脂や、ウレタン系の樹脂等、種々のアルカリ可溶性の高分子化合物も用いることができる。

【0045】

これら他のアルカリ可溶性樹脂は、重量平均分子量が500～200,000で、数平均分子量が200～60,000のものが好ましい。

上記他のアルカリ可溶性樹脂は、1種類あるいは2種類以上を組合せて使用してもよい。併用可能な添加量としては、記録層全固形分中0.5～30質量%であることが好ましく、さらに好ましくは、0.5～20質量%の範囲である。

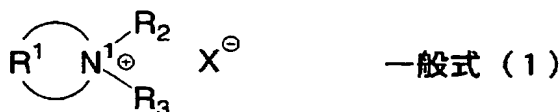
【0046】

〔(C) 一般式(1)で表される化合物〕

本発明に係る画像形成層は、下記一般式(1)で表される化合物(以下、適宜「特定アンモニウム化合物」と称する。)を含有する。

【0047】

【化4】



【0048】

一般式(1)中、R¹はN¹原子を含む環構造を形成する残基を表す。R²及びR³は、各々独立に有機基を表し、互いに結合して感光増を形成してもよい。また、R²及びR³の少なくとも一方が、R¹と互いに結合して環構造を形成してもよい。X⁻は、有機酸又は無機酸の共役塩基を表す。

【0049】

前記R¹で表される残基は、N¹原子を含む環構造を形成する2価の有機基であればいずれのものでもよく、炭化水素系の環構造のみならず、複数の窒素原子を含むものや、酸素原子、硫黄原子などの他のヘテロ原子を含む環構造であってもよい。また、環構造内に二重結合を有するものであってもよく、多環構造をとるものであってもよい。

【0050】

前記R¹及びN¹原子からなる環構造の好ましい形態としては、形成される環構造が、3員環から10員環であるものを挙げることができる。インヒビション解除性が、より効果的な範囲としては、3から8員環であるものが好ましく、合成適性を考慮すると、5員環及び6員環であるものが好ましい。

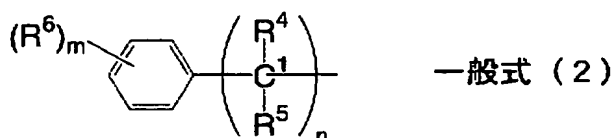
前記R¹及びN¹原子からなる環構造は、さらに置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0051】

前記 R^2 及び R^3 は、同一であっても異なってもよく、有機基全般から任意に選択可能であるが、インヒビション即ち、強力な溶解抑制作用を発現するという観点からは、双方の炭素原子数の和が 6 以上であるアルキル基、アリール基、下記一般式 (2) で表される基、などの基であることが好ましく、さらに、少なくとも一方が、分岐構造或いは環構造を有することが好ましい。また、インヒビション解除性の観点からは、少なくとも一方が芳香環を含むことが好ましく、 R^2 及び R^3 双方に芳香環を含む系がより好ましい。

【0052】

【化 5】



【0053】

一般式 (2) 中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、結合可能な任意の置換基を表し、互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環構造を形成してもよく、同一原子で C^1 炭素原子と結合して 2 重結合を形成してもよい。 n は、0 又は 1 の整数を表す。 m は、0 から 5 の整数を表し、 R^6 が複数存在する場合には、互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 $n = 1$ の場合、合成適性の観点からは、 R^4 及び R^5 のいずれか一方が、水素原子であることが好ましく、両方とも水素原子であることが最も好ましい。

【0054】

前記 R^2 及び R^3 で表される置換基としては、以下のものを例示することができる。

例えば、アルキル基（好ましくは炭素数 1～20 であり、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*i*so-プロピル基、*t*er-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基等が挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特

に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基、2-シクロヘキセニルメチル基等が挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基、等が挙げられる。)、

【0055】

アミノ基(好ましくは炭素数 0～20、より好ましくは炭素数 0～12、特に好ましくは炭素数 0～6 であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基等が挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～12、特に好ましくは炭素数 1～8 であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数 6～20、より好ましくは炭素数 6～16、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。)、

【0056】

アシル基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～12 であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～16、特に好ましくは炭素数 7～10 であり、例えばフェニルオキシカルボニル基などが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられ

る。)、

【0057】

アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等が挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等が挙げられる。）、

【0058】

カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等が挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオ基等が挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル基、トシル基等が挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基等が挙げられる。）、

【0059】

リン酸アミド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基等が挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり、具体的には、例えばイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基、オキシラニル等が挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素数3～24であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。）等が挙げられる。

【0060】

これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していてもよい。

【0061】

前記 R^2 及び R^3 として好ましくは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、又は、それらをさらに任意に置換した基である。さらに、インヒビションの観点からは、 R^2 及び R^3 双方の炭素原子数の和が、6以上であるものが好ましく、8以上であるものがより好ましく、10以上であるものが最も好ましい。

【0062】

前記 X^- は、任意の有機酸又は無機酸の共役塩基に相当するアニオンであり、高分子化合物でも低分子化合物でもよく、多価のアニオンであってもよい。これらのアニオンとしては、 $R^{al}-SO_3^-$ 、 $R^{al}-SO_2^-$ 、 $R^{al}-CO_2^-$ 、 $R^{al}-C$

S_2^- 、 $Ral-O-CS_2^-$ 、 $Ral-S-CS_2^-$ 、 $Ral-O-PO_2^-$ 、 $(Ral-O)_2PO_2^-$ 、 $Ral(Ral-O)PO_2^-$ 、 $Ral-EW^1-Z-EW^2-Ral$ 、 $(Ral)_4B^-$ 、 Ar^xO^- などの有機酸共役塩基に相当するアニオン、又は、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SCN^- 、 CN^- 、 SiF_6^- 、 FSO_3^- 、 I_3^- 、 Br_3^- 、 IBr_2^- 等の無機酸共役塩基に相当するアニオンを挙げることができる。

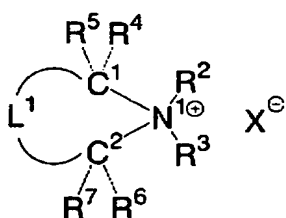
ここで、上記 Ral は有機置換基を表し、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、又はそれらをさらに置換した基を表し、分子内に複数存在する場合は、互いに独立して選択してよく、また互いに結合して環を形成してもよい。上記 $EW^1 \sim EW^2$ は電子吸引性基を表し、具体例としては、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CN$ 等を挙げることができる。上記 Z は $-CR^{Z1}-$ (R^{Z1} は水素原子又は置換基)、又は $-N-$ を表す。上記 Ar^x はアリール基を表す。

【0063】

一般式 (1) で表される化合物うち、好ましい態様として、下記一般式 (1-a) で表される化合物を挙げることができる。

【0064】

【化6】



一般式 (1-a)

【0065】

一般式 (1-a) 中、 R^2 、 R^3 及び X^- は、それぞれ一般式 (1) における R^2 、 R^3 及び X^- と同義であり、また、好ましい範囲も同様である。一般式 (1-a) における R^2 及び R^3 としてさらに好ましくは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、又はそれらをさらに任意に置換した基である。インビジョンの観点からは、 R^2 及び R^3 双方の炭素原子数の和が、6 以上であるもの

が好ましく、8以上であるものがさらに好ましく、10以上であるものが最も好ましい。

【0066】

また、一般式(1-a)中、 $R^4 \sim R^7$ は、水素原子又は置換基を表し、該置換基としては、一般式(1)における R^2 及び R^3 の例として列挙した置換基を挙げることができ、これらは互いに同一でも異なってもよく、互いに結合し環構造を形成してもよい。 $R^4 \sim R^7$ は、それぞれ L^1 、 R^2 又は R^3 と結合し環構造を形成してもよい。また、 C^1 炭素原子及び C^2 炭素原子が、 L^1 と2重結合若しくは3重結合を形成する場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^7$ は存在しなくてもよい。

【0067】

一般式(1-a)中、 L^1 は、 $-C^1-N^1-C^2-$ を含む環構造を形成する2価の連結基又は単結合を表す。 L^1 が2価の連結基である場合は、さらに置換基を有していてもよい。 L^1 を含む環構造の好ましい形態としては、形成される環構造が、3員環から10員環であるものを挙げることができ、インヒビション解除性の観点からは、3員環から8員環であるものが好ましく、合成適性を考慮すると5員環及び6員環であるものが好ましい。

【0068】

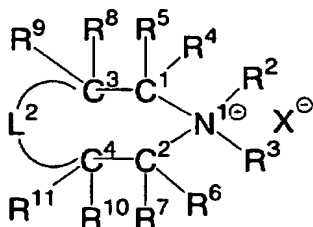
一般式(1-a)中の $R^4 \sim R^7$ において、2つの置換基が同一原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、2重結合を形成してもよい。(例： $R^4 = R^5 = O$ として、カルボニル基($-CO-$)を形成してもよい。)

【0069】

一般式(1)で表される化合物うち、好ましい態様として、下記一般式(1-b)で表される化合物を挙げることができる。

【0070】

【化 7】



一般式 (1-b)

【0071】

一般式 (1-b) 中、 R^2 、 R^3 及び X^- は、それぞれ一般式 (1) における R^2 、 R^3 及び X^- と同義であり、また、好ましい範囲も同様である。

一般式 (1-b) 中、 $R^4 \sim R^{11}$ は、水素原子又は置換基を表し、該置換基としては、一般式 (1) における R^2 、 R^3 の例として列挙した置換基を挙げることができ、これらは互いに同一でも異なってもよく、互いに結合し環構造を形成してもよい。 $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ L^2 、 R^2 又は R^3 と結合し環構造を形成してもよい。また、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が、それぞれ C^1 炭素原子及び C^2 炭素原子と 2 重結合若しくは 3 重結合を形成する場合、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が L^2 と 2 重結合若しくは 3 重結合を形成する場合、又は、 L^2 が C^3 炭素原子と C^4 炭素原子を連結する 2 重結合を表す場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^{11}$ は存在しなくてもよい。

【0072】

一般式 (1-b) 中、 L^2 は、 $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ を含む環構造を形成する 2 価の連結基、 C^3 と C^4 を連結する単結合又は 2 重結合を表す。 L^2 が 2 価の連結基である場合は、さらに置換基を有していてもよい。 L^2 を含む環構造の好ましい形態としては、形成される環構造が、5 員環から 10 員環であるものを挙げることができ、インヒビション解除性の観点からは、5 員環から 8 員環であるものが好ましく、合成適性を考慮すると 5 員環及び 6 員環であるものが好ましい。

【0073】

一般式 (1-b) 中の $R^4 \sim R^{11}$ において、2 つの置換基が同一原子に結合し

ている場合、その2つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、2重結合を形成してもよい。(例: $R^4 = R^5 = O$ として、カルボニル基 ($-CO-$) を形成してもよい。)

【0074】

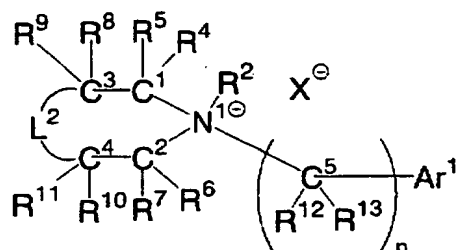
一般式(1-b)中の $R^4 \sim R^{11}$ において、2つの置換基が隣接する2つの原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、3員環を形成してもよい。(例: $R^4 = R^8 =$ 酸素原子として、エポキシ基を形成してもよい。)

【0075】

一般式(1)で表される化合物うち、好ましい態様として、下記一般式(1-c)で表される化合物を挙げることができる。

【0076】

【化8】



一般式(1-c)

【0077】

一般式(1-c)中、 R^2 及び X^- は、一般式(1)における R^2 及び X^- と同義であり、また、好ましい範囲も同様である。一般式(1-c)における R^2 として、さらに好ましくは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、又はそれらをさらに任意に置換した基である。インヒビションの観点からは、 R^2 の炭素原子数が2以上であることが好ましく、さらに好ましくは3以上であり、特に好ましくは4以上である。

【0078】

一般式(1-c)中、 $R^4 \sim R^{13}$ は、水素原子又は置換基を表し、該置換基と

しては、一般式(1)における R^2 及び R^3 の例として列挙した置換基を挙げることができ、これらは互いに同一でも異なってもよく、互いに結合し環構造を形成してもよい。 $R^4 \sim R^{13}$ は、それぞれ L^2 、 R^2 又は R^3 と結合し、環構造を形成してもよい。また、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が、それぞれ C^1 炭素原子及び C^2 炭素原子と2重結合若しくは3重結合を形成する場合、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が L^2 と2重結合若しくは3重結合を形成する場合、又は L^2 が C^3 炭素原子と C^4 炭素原子を連結する2重結合を表す場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^{11}$ は存在しなくてもよい。

【0079】

一般式(1-c)中、 Ar^1 は、芳香環基を表し、置換及び無置換のフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントレニル基、ピリジル基、ピラジル基、イミダゾリル基、キノリニル基、インドリル基、イソキノリニル基、ピロリル基、フラニル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、ピリミジニル基等が好適である。 Ar^1 は、 L^2 、 R^2 、 $R^4 \sim R^{13}$ のいずれかと結合して環構造を形成してもよい。

【0080】

一般式(1-c)中、 n は、0又は正の整数を表し、好ましくは0、1、2又は3であり、さらに好ましくは0、1又は2であり、特に好ましくは0又は1である。 n が2以上である場合に複数存在することになる R^{12} 及び R^{13} は、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0081】

一般式(1-c)中、 L^2 は、 $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ を含む環構造を形成する2価の連結基、 C^3 と C^4 を連結する単結合又は2重結合を表す。 L^2 が2価の連結基である場合は、さらに置換基を有していてもよい。 L^2 を含む環構造の好ましい形態としては、形成される環構造が、5員環から10員環であるものを挙げることができ、インヒビション解除性の観点からは、5員環から8員環であるものが好ましく、合成適性を考慮すると5員環及び6員環であるものが好ましい。

【0082】

一般式(1-c)中の $R^4 \sim R^{13}$ において、2つの置換基が同一原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、2重結合を形成してもよい。(例： $R^4 = R^5 = O$ として、カルボニル基($-CO-$)を形成してもよい。)

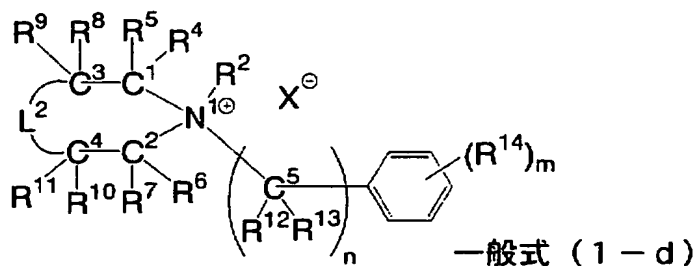
また、一般式(1-c)中の $R^4 \sim R^{13}$ において、2つの置換基が隣接する2つの原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、3員環を形成してもよい。(例： $R^4 = R^8 = O$ として、エポキシ基を形成してもよい。)

【0083】

一般式(1)で表される化合物うち、好ましい態様として、下記一般式(1-d)で表される化合物を挙げることができる。

【0084】

【化9】



【0085】

一般式(1-d)中、 R^2 及び X^- は、一般式(1)における R^2 及び X^- と同義であり、また、好ましい範囲も同様である。一般式(1-d)における R^2 として、さらに好ましくは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、又はそれらをさらに任意に置換した基である。さらに、インヒビションの観点から、 R^2 の炭素原子数が2以上であることが好ましく、さらに好ましくは3以上であり、特に好ましくは4以上である。

【0086】

一般式(1-d)中、 $R^4 \sim R^{14}$ は、水素原子又は置換基を表し、該置換基としては、一般式(1)における R^2 及び R^3 の例として列挙した置換基が好適に挙

げられ、これらは互いに同一でも異なってもよく、互いに結合し、環構造を形成してもよく、 L^2 及び R^2 、 R^3 と結合し、環構造を形成してもよい。また、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が、それぞれ C^1 炭素原子及び C^2 炭素原子と2重結合若しくは3重結合を形成する場合、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が L^2 と2重結合若しくは3重結合を形成する場合、また L^2 が C^3 炭素原子と C^4 炭素原子を連結する2重結合を表す場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^{11}$ は存在しなくてもよい。

【0087】

一般式(1-d)中、 m は、0～5の整数を表し、 m が2以上の場合に複数存在する R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

一般式(1-d)中、 n は、0又は正の整数を表し、好ましくは0、1、2又は3であり、さらに好ましくは0、1又は2であり、特に好ましくは0又は1である。 n が2以上である場合に複数存在することになる R^{12} 及び R^{13} は、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0088】

一般式(1-d)中、 L^2 は、 $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ を含む環構造を形成する2価の連結基、 C^3 と C^4 を連結する単結合又は2重結合を表す。 L^2 が2価の連結基である場合は、さらに置換基を有していてもよい。 L^2 を含む環構造の好ましい形態としては、形成される環構造が、5員環から10員環であるものを挙げることができ、インヒビション解除性の観点からは、5員環から8員環であるものが好ましく、合成適性を考慮すると5員環及び6員環であるものが好ましい。

【0089】

一般式(1-d)中の $R^4 \sim R^{14}$ において、2つの置換基が同一原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、2重結合を形成してもよい。(例： $R^4 = R^5 = O$ として、カルボニル基($-CO-$)を形成してもよい。)

また、一般式(1-d)中の $R^4 \sim R^{14}$ において、2つの置換基が隣接する2

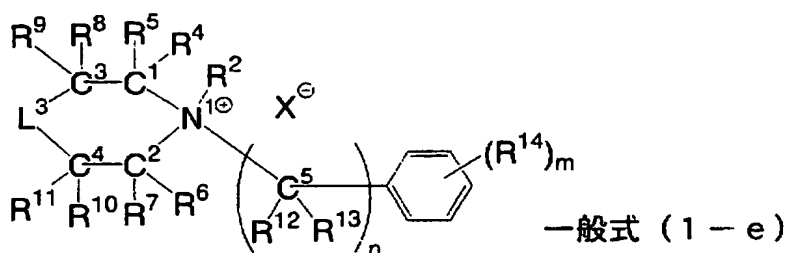
つの原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、3員環を形成してもよい。(例: $R^4 = R^8 = O$ として、エポキシ基を形成してもよい。)

【0090】

一般式(1)で表される化合物うち、好ましい態様として、下記一般式(1-e)で表される化合物を挙げることができる。

【0091】

【化10】



【0092】

一般式(1-e)中、 R^2 及び X^- は、それぞれ一般式(1)における R^2 及び X^- と同義であり、また、好ましい範囲も同様である。 R^2 としてさらに好ましくは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、又はそれらをさらに任意に置換した基である。さらに、インヒビションの観点からは、 R^2 の炭素原子数が2以上であることが好ましく、さらに好ましくは3以上、特に好ましくは4以上である。

【0093】

一般式(1-e)中、 $R^4 \sim R^{14}$ は、水素原子又は置換基を表し、該置換基としては、一般式(1)における R^2 、 R^3 の例として列挙した置換基が挙げられ、これらは互いに同一でも異なってもよく、互いに結合し環構造を形成してもよい。 $R^4 \sim R^{14}$ は、それぞれ L^3 又は R^2 と結合し、環構造を形成してもよい。また、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が、それぞれ C^1 炭素原子及び C^2 炭素原子と2重結合若しくは3重結合を形成する場合、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が L^3 と2重結合若しくは3重結合を形成する場合、又は L^3 が C^3 炭素原子と C^4 炭素

原子を連結する 2 重結合を表す場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^{11}$ は存在しなくてもよい。

【0094】

一般式 (1-e) 中、 m は 0 ～ 5 の整数を表し、 m が 2 以上の場合に複数存在する R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

一般式 (1-e) 中、 n は 0 又は正の整数を表し、好ましくは 0、1、2 又は 3 であり、さらに好ましくは 0、1 又は 2 であり、特に好ましくは 0 又は 1 である。 n が 2 以上である場合に複数存在することになる R^{12} 及び R^{13} は、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0095】

一般式 (1-e) 中、 L^3 は、 C^3 と C^4 を連結する単結合又は 2 重結合、或いは $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ を含む環構造を形成する 2 価の連結基を表し、該連結基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^{L1})-$ 、 $-C(R^{L2})(R^{L3})-$ が好適に挙げられる。ここで、 $R^{L1} \sim R^{L3}$ は、水素原子又は一般式 (1) における R^2 及び R^3 の例として列挙した置換基が挙げられ、これらはそれぞれ R^2 、 $R^4 \sim R^{14}$ のいずれかと結合して環構造を形成してもよい。 C^3 及び C^4 と L^3 が 2 重結合を形成する場合、 $R^{L1} \sim R^{L3}$ は存在しなくてもよい。

【0096】

一般式 (1-e) 中の $R^4 \sim R^{14}$ 及び $R^{L1} \sim R^{L3}$ において、2 つの置換基が同一原子に結合している場合、その 2 つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、2 重結合を形成してもよい。(例： $R^4 = R^5 = O$ として、カルボニル基 ($-CO-$) を形成してもよい。)

また、一般式 (1-e) 中の $R^4 \sim R^{14}$ 及び $R^{L1} \sim R^{L3}$ において、2 つの置換基が隣接する 2 つの原子に結合している場合、その 2 つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、3 員環を形成してもよい。(例： $R^4 = R^8 = O$ として、エポキシ基を形成してもよい。)

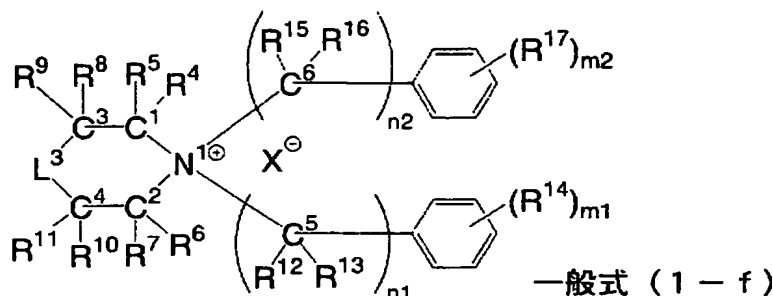
【0097】

一般式 (1) で表される化合物うち、好ましい態様として、下記一般式 (1-

f) で表される化合物を挙げることができる。

【0098】

【化11】



【0099】

一般式 (1-f) 中、 $R^4 \sim R^{17}$ は、水素原子又は置換基を表し、該置換基としては、一般式 (1) における R^2 及び R^3 の例として列挙した置換基が挙げられ、これらは互いに同一でも異なってもよく、互いに結合し環構造を形成してもよい。 $R^4 \sim R^{17}$ は、それぞれ L^3 、 R^2 又は R^3 と結合し、環構造を形成してもよい。また、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が、それぞれ C^1 炭素原子及び C^2 炭素原子と2重結合若しくは3重結合を形成する場合、 C^3 炭素原子及び C^4 炭素原子が L^3 と2重結合若しくは3重結合を形成する場合、又は L^3 が C^3 炭素原子と C^4 炭素原子を連結する2重結合を表す場合には、それに応じて、 $R^4 \sim R^{11}$ は存在しなくてもよい。

【0100】

一般式 (1-f) 中、 m_1 、 m_2 は、0～5の整数を表し、 m_1 及び m_2 が2以上の場合に複数存在する R^{14} 及び R^{17} は互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

一般式 (1-f) 中、 n_1 、 n_2 は0又は正の整数を表し、好ましくは0、1、2又は3であり、さらに好ましくは0、1又は2であり、特に好ましくは0又は1である。 n_1 及び n_2 が、2以上である場合に複数存在することになる R^{12} と R^{13} 、及び、 R^{15} と R^{16} は、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0101】

一般式 (1-f) 中、 L^3 は、 C^3 と C^4 を連結する単結合又は2重結合、或いは $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ を含む環構造を形成する2価の連結基を表し、該連結基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^{L1})-$ 、 $-C(R^{L2})(R^{L3})-$ が好適に挙げられる。 $R^{L1} \sim R^{L3}$ としては、水素原子又は一般式 (1) における R^2 及び R^3 の例として列挙した置換基が挙げられ、これらはそれぞれ R^2 、 $R^4 \sim R^{14}$ のいずれかと結合して環構造を形成してもよい。 C^3 及び C^4 と L^3 が2重結合を形成する場合、 $R^{L1} \sim R^{L3}$ は存在しなくてもよい。

【0102】

一般式 (1-f) 中の $R^4 \sim R^{17}$ 及び $R^{L1} \sim R^{L3}$ において、2つの置換基が同一原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、2重結合を形成してもよい。(例： $R^4 = R^5 = O$ として、カルボニル基 ($-CO-$) を形成してもよい。)

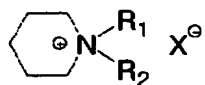
また、一般式 (1-f) 中の $R^4 \sim R^{17}$ 及び $R^{L1} \sim R^{L3}$ において、2つの置換基が隣接する2つの原子に結合している場合、その2つの置換基が互いに同一の原子又は置換基を表し、3員環を形成してもよい。(例： $R^4 = R^8 = O$ として、エポキシ基を形成してもよい。)

【0103】

以下、本発明で好適に用いられる一般式 (1) で表される化合物の具体例を挙げるが、上記した一般式 (1) で表される化合物であれば、この範囲において任意に選択することが可能であり、本発明が以下の例示化合物に限定されるものではない。なお、化合物番号 I-1 ~ I-62 で示されるのは、N原子を含む環構造が6員環の例であり、II-1 ~ II-17 で示されるのは、N原子を含む環構造が5員環の例である。また、III-1 ~ III-17 で示されるのは、N原子を含む環構造がメチル基を置換基として有する6員環の例であり、IV-1 ~ IV-17 で示されるのは、N原子及びO原子を含む環構造が6員環の例である。

【0104】

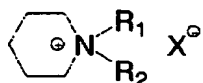
【表 1】



化合物番号	R ¹	R ²	X ⁻
I-1			I ⁻
I-2			Br ⁻
I-3			Br ⁻
I-4			Br ⁻
I-5			Br ⁻
I-6			PF ₆ ⁻
I-7			TsO ⁻
I-8			BF ₄ ⁻
I-9			TsO ⁻
I-10			PF ₆ ⁻
I-11			TsO ⁻
I-12			Br ⁻
I-13			TsO ⁻

【0105】

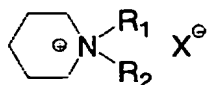
【表 2】



化合物番号	R ¹	R ²	X ⁻
I-14			PF ₆ ⁻
I-15			TsO ⁻
I-16			PF ₆ ⁻
I-17			TsO ⁻
I-18			PF ₆ ⁻
I-19			TsO ⁻
I-20			TsO ⁻
I-21			TsO ⁻
I-22			TsO ⁻
I-23			TsO ⁻
I-24			PF ₆ ⁻
I-25			TsO ⁻

【0106】

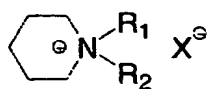
【表 3】



化合物番号	R ¹	R ²	X ⁻
I-26			TsO ⁻
I-27			TsO ⁻
I-28			TsO ⁻
I-29			TsO ⁻
I-30			TsO ⁻
I-31			TsO ⁻
I-32			Br ⁻
I-33			TsO ⁻
I-34			TsO ⁻

【0107】

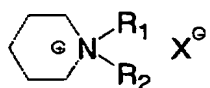
【表 4】



化合物番号	R ¹	R ²	X ⁻
I-35			BF ₄ ⁻
I-36			TsO ⁻
I-37			BF ₄ ⁻
I-38			Br ⁻
I-39			Br ⁻
I-40			Br ⁻
I-41			TsO ⁻
I-42			TsO ⁻
I-43			Br ⁻

【0108】

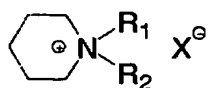
【表 5】



化合物番号	R ¹	R ²	X ⁻
I-44			Br ⁻
I-45			PF ₆ ⁻
I-46			BF ₄ ⁻
I-47			TsO ⁻
I-48			Br ⁻
I-49			PF ₆ ⁻
I-50			Br ⁻
I-51			TsO ⁻
I-52			TsO ⁻

【0109】

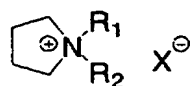
【表 6】



化合物番号	R ¹	R ²	X ⁻
I-53			PF ₆ ⁻
I-54			Br ⁻
I-55			Br ⁻
I-56			TsO ⁻
I-57			PF ₆ ⁻
I-58			Br ⁻
I-59			TsO ⁻
I-60			PF ₆ ⁻
I-61			Br ⁻
I-62			TsO ⁻

【0110】

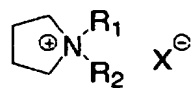
【表 7】



化合物番号	R ¹	R ²	X ⁻
II-1			I ⁻
II-2			PF ₆ ⁻
II-3			TsO ⁻
II-4			TsO ⁻
II-5			Br ⁻
II-6			PF ₆ ⁻
II-7			Br ⁻
II-8			TsO ⁻
II-9			Br ⁻
II-10			PF ₆ ⁻

【0111】

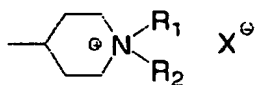
【表 8】



化合物番号	R ¹	R ²	X ⁻
II-11			Br ⁻
II-12			TsO ⁻
II-13			TsO ⁻
II-14			TsO ⁻
II-15			TsO ⁻
II-16			TsO ⁻
II-17			TsO ⁻

【0112】

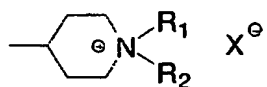
【表 9】



化合物番号	R^1	R^2	X^-
III-1			I^-
III-2			PF_6^-
III-3			Br^-
III-4			Br^-
III-5			Br^-
III-6			PF_6^-
III-7			Br^-
III-8			TsO^-
III-9			Br^-
III-10			PF_6^-
III-11			Br^-

【0113】

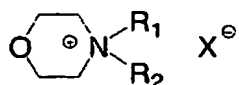
【表 10】



化合物番号	R ¹	R ²	X ⁻
III-12			TsO ⁻
III-13			TsO ⁻
III-14			TsO ⁻
III-15			TsO ⁻
III-16			TsO ⁻
III-17			TsO ⁻

【0114】

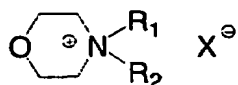
【表 11】



化合物番号	R ¹	R ²	X ⁻
IV-1			I ⁻
IV-2			PF ₆ ⁻
IV-3			Br ⁻
IV-4			Br ⁻
IV-5			Br ⁻
IV-6			PF ₆ ⁻
IV-7			Br ⁻
IV-8			TsO ⁻
IV-9			Br ⁻
IV-10			PF ₆ ⁻
IV-11			Br ⁻

【0115】

【表 12】



化合物番号	R ¹	R ²	X ⁻
IV-12			TsO ⁻
IV-13			TsO ⁻
IV-14			TsO ⁻
IV-15			TsO ⁻
IV-16			TsO ⁻
IV-17			TsO ⁻

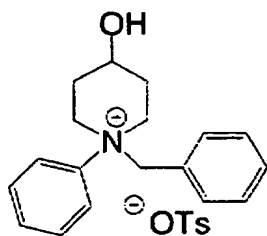
【0116】

また、化合物番号 V-1 ~ V-20 で示される以下の各種化合物も、本発明の効果を発揮し得る一般式 (1) で表される化合物として好適に用いられる。

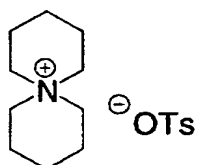
【0117】

【化 12】

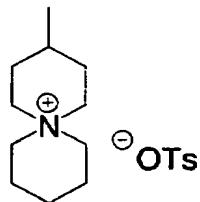
V-1



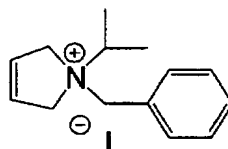
V-2



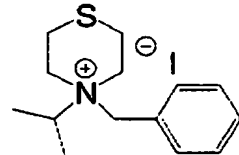
V-3



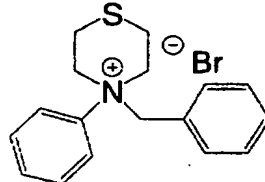
V-4



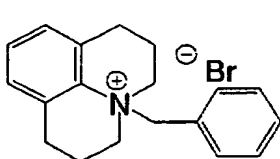
V-5



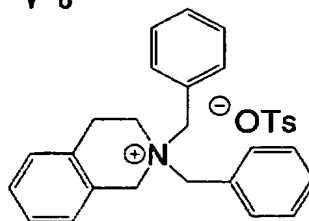
V-6



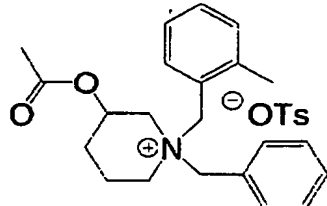
V-7



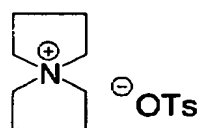
V-8



V-9



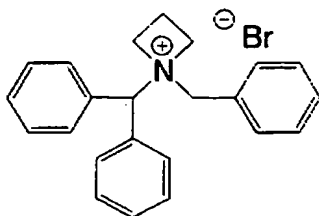
V-10



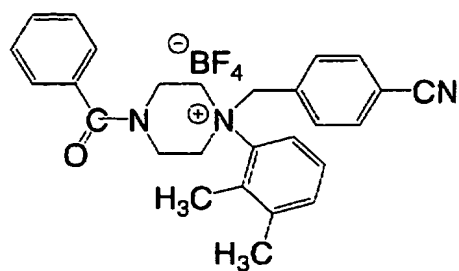
【0118】

【化 13】

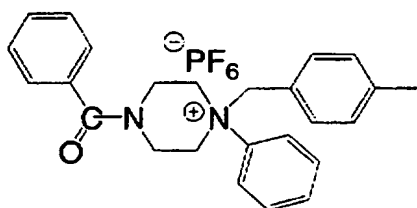
V-11



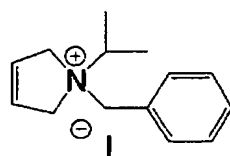
V-12



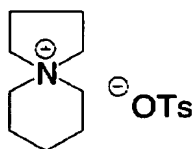
V-13



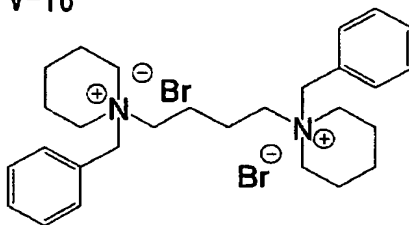
V-14



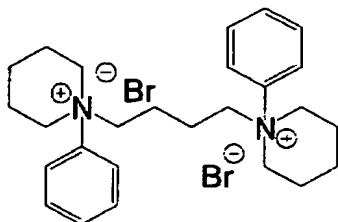
V-15



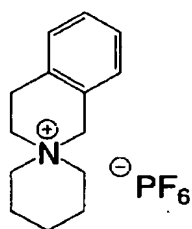
V-16



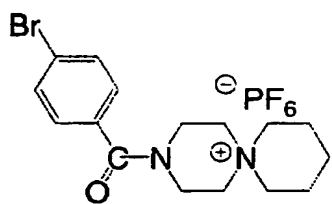
V-17



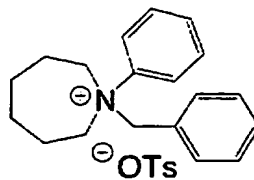
V-18



V-19



V-20



【0119】

本発明の画像形成材料に用いられる一般式(1)で表される化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。一般式(1)で表される化合物の含有量としては、膜形成性の観点から画像形成層の全固形分質量の50%以下であることが好ましく、画像形成性が極めて良好であるという観点からは、0.1%~30%の範囲であることが好ましく、また、耐刷性等の印刷性能と、画像形成性を高いレベルで両立する添加量として、0.5%~15%の範囲であることが最も好ましい。

【0120】

[(B) 光熱変換剤]

本発明に係る画像形成層は(B)光熱変換剤を含有する。

本発明に用いられる(B)光熱変換剤としては、記録に使用する光エネルギー照射線を吸収し、熱を発生する物質であれば特に吸収波長域の制限はなく用いることができるが、入手容易な高出力レーザーへの適合性の観点からは、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する赤外線吸収性染料又は顔料が好ましく挙げられる。

【0121】

〔赤外線吸収性染料又は顔料〕

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、ナフタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、(チオ)ピリリウム塩、金属チオレート錯体、インドアニリン金属錯体系染料、オキソノール染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料、クロコニウム染料、分子間CT色素等の染料が挙げられる。

【0122】

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号公報、特開昭59-84356号公報、特開昭59-202829号公報、特開昭60-78787号公報等に記載されているシアニン染料、

特開昭 58-173696 号公報、特開昭 58-181690 号公報、特開昭 58-194595 号公報等に記載されているメチン染料、

特開昭 58-112793 号公報、特開昭 58-224793 号公報、特開昭 59-48187 号公報、特開昭 59-73996 号公報、特開昭 60-52940 号公報、特開昭 60-63744 号公報等に記載されているナフトキノン染料、

特開昭 58-112792 号公報等に記載されているスクアリリウム色素、
英国特許 434, 875 号明細書に記載のシアニン染料、
等を挙げることができる。

【0123】

また、米国特許第 5, 156, 938 号明細書に記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第 3, 881, 924 号明細書に記載の置換されたアリアルベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭 57-142645 号公報（米国特許第 4, 327, 169 号明細書）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭 58-181051 号公報、同 58-220143 号公報、同 59-41363 号公報、同 59-84248 号公報、同 59-84249 号公報、同 59-146063 号公報、同 59-146061 号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭 59-216146 号公報に記載のシアニン色素、米国特許第 4, 283, 475 号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平 5-13514 号公報、同 5-19702 号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0124】

また、染料として好ましい別の例として、米国特許第 4, 756, 993 号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げるができる。

【0125】

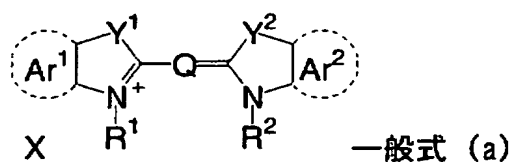
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキソノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

【0126】

さらに、下記一般式 (a) ～ 一般式 (f) で示される染料が光熱変換効率に優れるため好ましく、特に、下記一般式 (a) で示されるシアニン色素は、本発明において使用した場合に、アルカリ溶解性樹脂との高い相互作用を与え、かつ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

【0127】

【化14】



【0128】

一般式 (a) 中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル基を表し、アルキル基上にはアルコキシ基、アリール基、アミド基、アルコキシカルボニル基、水酸基、スルホ基、カルボキシ基より選択される置換基を有してもよい。 Y^1 及び Y^2 は、各々独立に酸素、硫黄、セレン、ジアルキルメチレン基又は $-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す。 Ar^1 及び Ar^2 は、各々独立に芳香族炭化水素基を表し、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基より選択される置換基を有してもよく、 Y^1 及び Y^2 と隣接した連続 2 炭素原子で芳香環を縮環してもよい。

【0129】

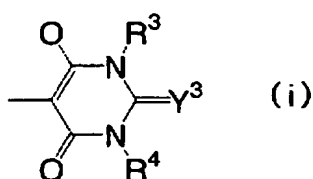
一般式 (a) 中、X は、電荷の中和に必要なカウンターイオンを表し、色素カチオン部がアニオン性の置換基を有する場合は必ずしも必要ではない。Q は、トリメチン基、ペンタメチン基、ヘプタメチン基、ノナメチン基又はウンデカメチン基より選択されるポリメチン基を表し、露光に用いる赤外線に対する波長適性と安定性の点からペンタメチン基、ヘプタメチン基又はノナメチン基が好ましく、いずれかの炭素上に連続した 3 つのメチン鎖を含むシクロヘキセン環又はシクロペンテン環を有することが安定性の点で好ましい。

【0130】

一般式 (a) 中、Q は、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アリール基、オキシ基、イミニウム塩基、下記一般式 (i) で表される置換基より選択される基で置換されていてもよく、好ましい置換基としては塩素原子等のハロゲン原子、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基、フェニルチオ基等のアリールチオ基が挙げられる。

【0131】

【化15】



【0132】

一般式 (i) 中、R³ 及び R⁴ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基、又は炭素数 6～10 のアリール基を表す。Y³ は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

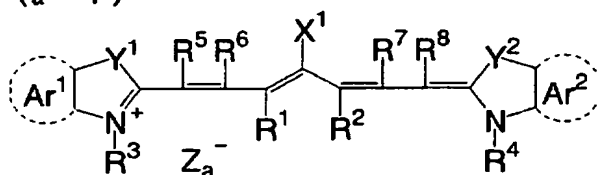
【0133】

一般式 (a) で示されるシアニン色素のうち、波長 800～840 nm の赤外線で露光する場合は、特に好ましいものとしては下記一般式 (a-1)～(a-4) で示されるヘプタメチンシアニン色素を挙げることができる。

【0134】

【化16】

一般式 (a-1)



【0135】

一般式 (a-1) 中、X¹ は、水素原子又はハロゲン原子を表す。R¹ 及び R²

は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。画像形成層塗布液の保存安定性からは、 R^1 及び R^2 は、炭素原子数 2 個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、 R^1 と R^2 とは互いに結合し、5 員環又は 6 員環を形成していることが特に好ましい。

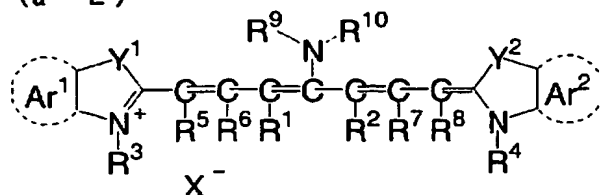
【0136】

一般式 (a-1) 中、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 及び R^4 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Za^- は、電荷の中和に必要な対アニオンを示し、この色素がその構造内にアニオン性の置換基を有し電荷の中和が必要ない場合には、 Za^- は必要ない。好ましい Za^- は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンである。上記一般式 (a-1) で示されるヘプタメチン色素は、ポジ型の画像形成材料に好適に用いることができ、特にフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂と組み合わせたいわゆる相互作用解除型のポジ感材に好ましく用いられる。

【0137】

【化 17】

一般式 (a-2)

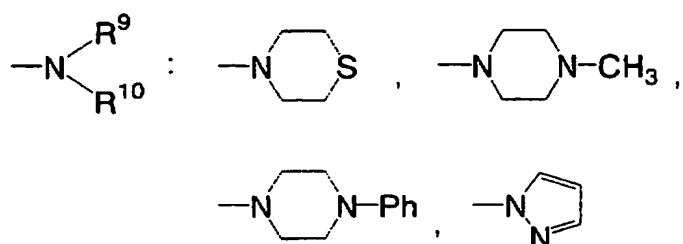


【0138】

一般式 (a-2) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1～12 の炭化水素基を示し、 R^1 と R^2 とは互いに結合し環構造を形成していてもよく、形成する環としては 5 員環又は 6 員環が好ましく、5 員環が特に好ましい。 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、該芳香族炭化水素基上の好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、ハロゲン化アルキル基等が挙げられ、電子求引性の置換基が特に好ましい。 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 及び R^4 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。 R^9 及び R^{10} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 6～10 の芳香族炭化水素基、炭素原子数 1～8 のアルキル基、水素原子又は R^9 と R^{10} とが互いに結合し下記構造の環を形成してもよい。

【0139】

【化 18】



【0140】

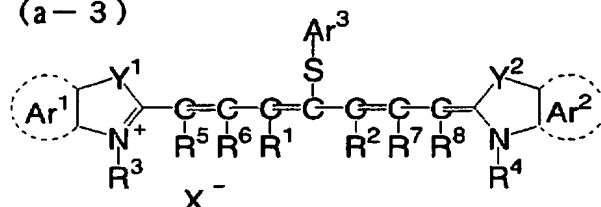
一般式 (a-2) 中の R^9 及び R^{10} としては、上記のうち、フェニル基等の芳香族炭化水素基が最も好ましい。

また、 X^- は、電荷の中和に必要な対アニオンであり、前記一般式 (a-1) における Z a^- と同様の定義である。

【0141】

【化 19】

一般式 (a-3)



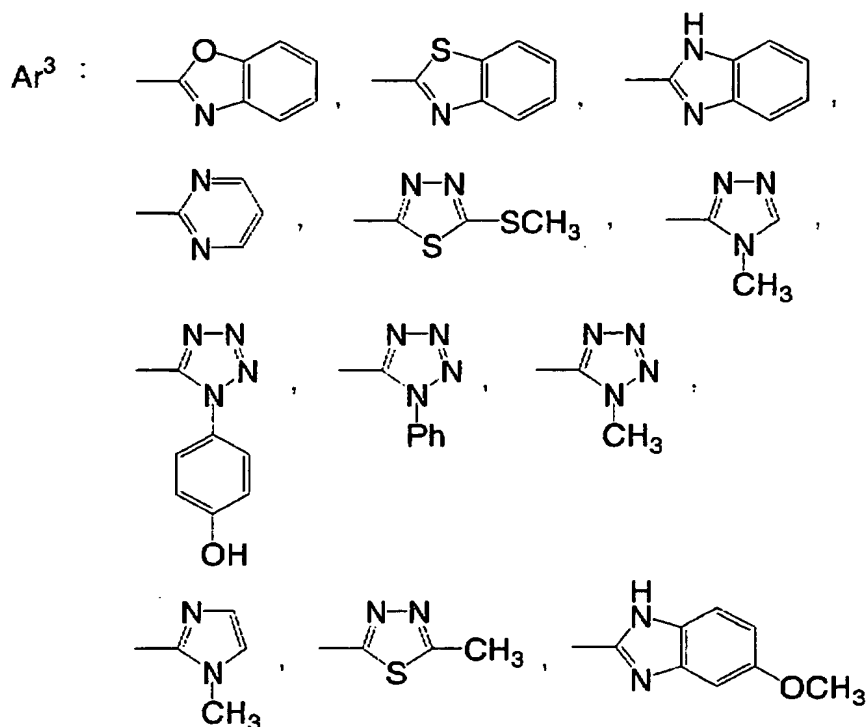
【0142】

一般式 (a-3) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Y^1 、 Y^2 及び X^- は、それぞれ前記一般式 (a-2) におけるものと同義である。 Ar^3 は、フェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基、又は窒素、酸素及び硫黄原子のうち少なくとも 1 つを含有する単環又は多環の複素球基を示し、チアゾール系、ベンゾチアゾール系、ナフトチアゾール系、チアナフテノ-7, 6, 4, 5-チアゾール系、オキサゾール系、ベンゾオキサゾール系、ナフトオキサゾール系、セレナゾール系、ベンゾセレナゾール系、ナフトセレナゾール系、チアゾリン系、2-キノリン系、4-キノリン系、1-イソキノリン系、3-イソキノリン系、ベンゾイミダゾール系、3, 3-ジアルキルベンゾインドレニン系、2-ピリジン系、4-ピリジン系、3, 3-ジアルキルベンゾ[e]インドール系、テトラゾール系、ト

リアゾール系、ピリミジン系、及びチアジアゾール系よりなる群から選択される複素環基が好ましく、特に好ましい複素環基としては下記構造のものが挙げられる。

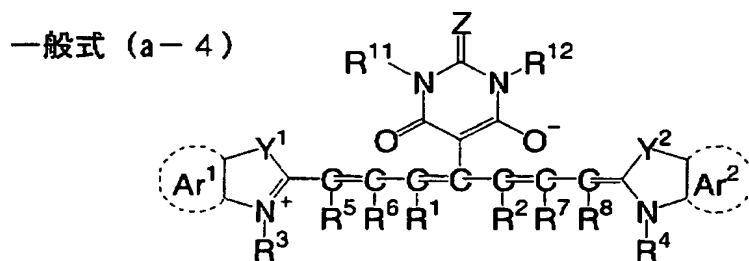
【 0 1 4 3 】

【化 2 0】



【 0 1 4 4 】

【化2 1】



【 0 1 4 5 】

一般式 (a-4) 中、 $R^1 \sim R^8$ 、 A_{r1} 、 A_{r2} 、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ前記一般式 (a-2) におけるものと同義である。 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子、アリル基、シクロヘキシル基又は炭素原子数

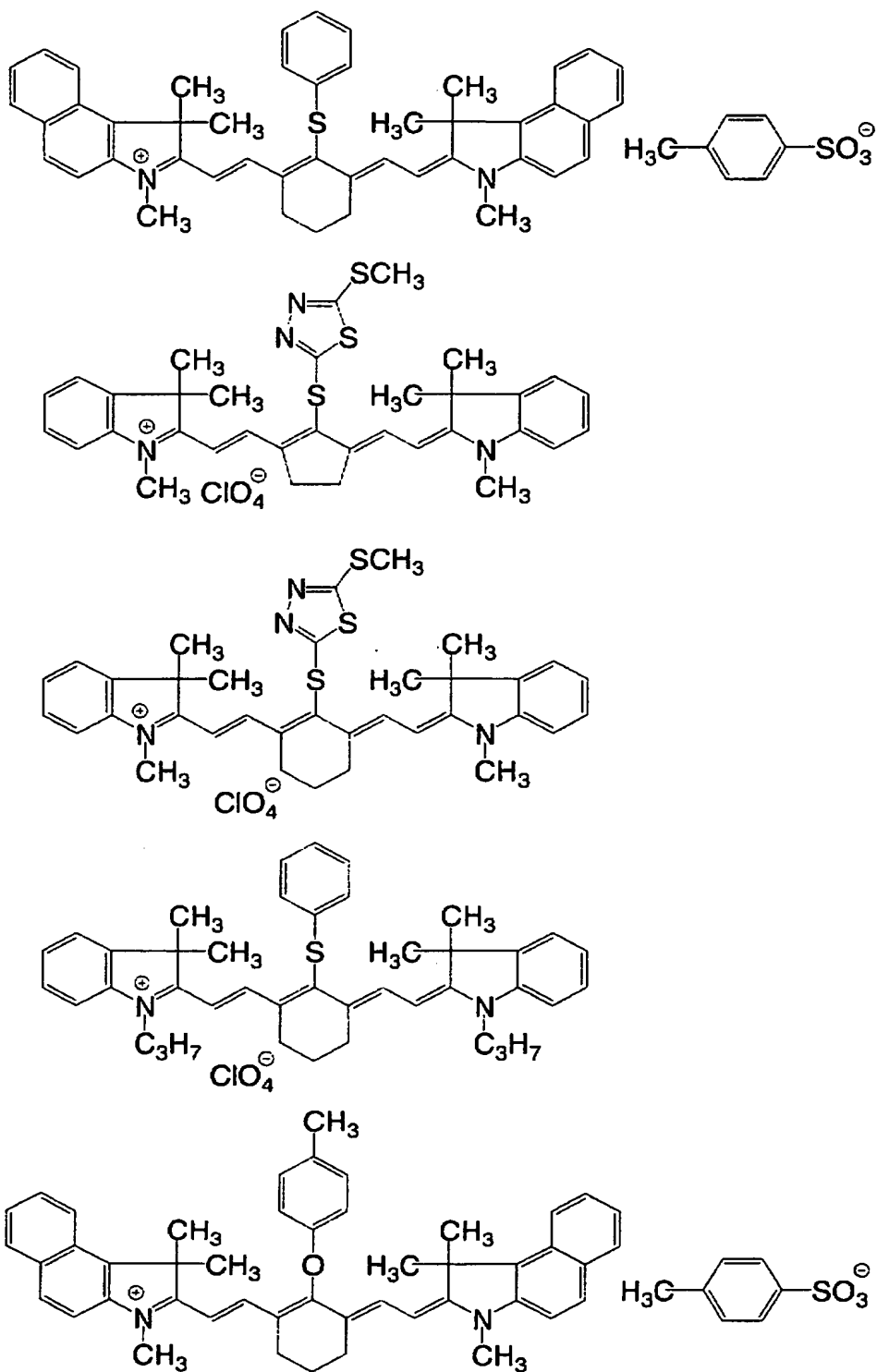
1～8のアルキル基を示す。Zは、酸素原子又は硫黄原子を示す。

【0146】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(a)で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特開2001-133969号公報の段落番号[0017]～[0019]、特開2002-40638号公報の段落番号[0012]～[0038]、特開2002-23360号公報の段落番号[0012]～[0023]、に記載されたものを挙げることもできる。

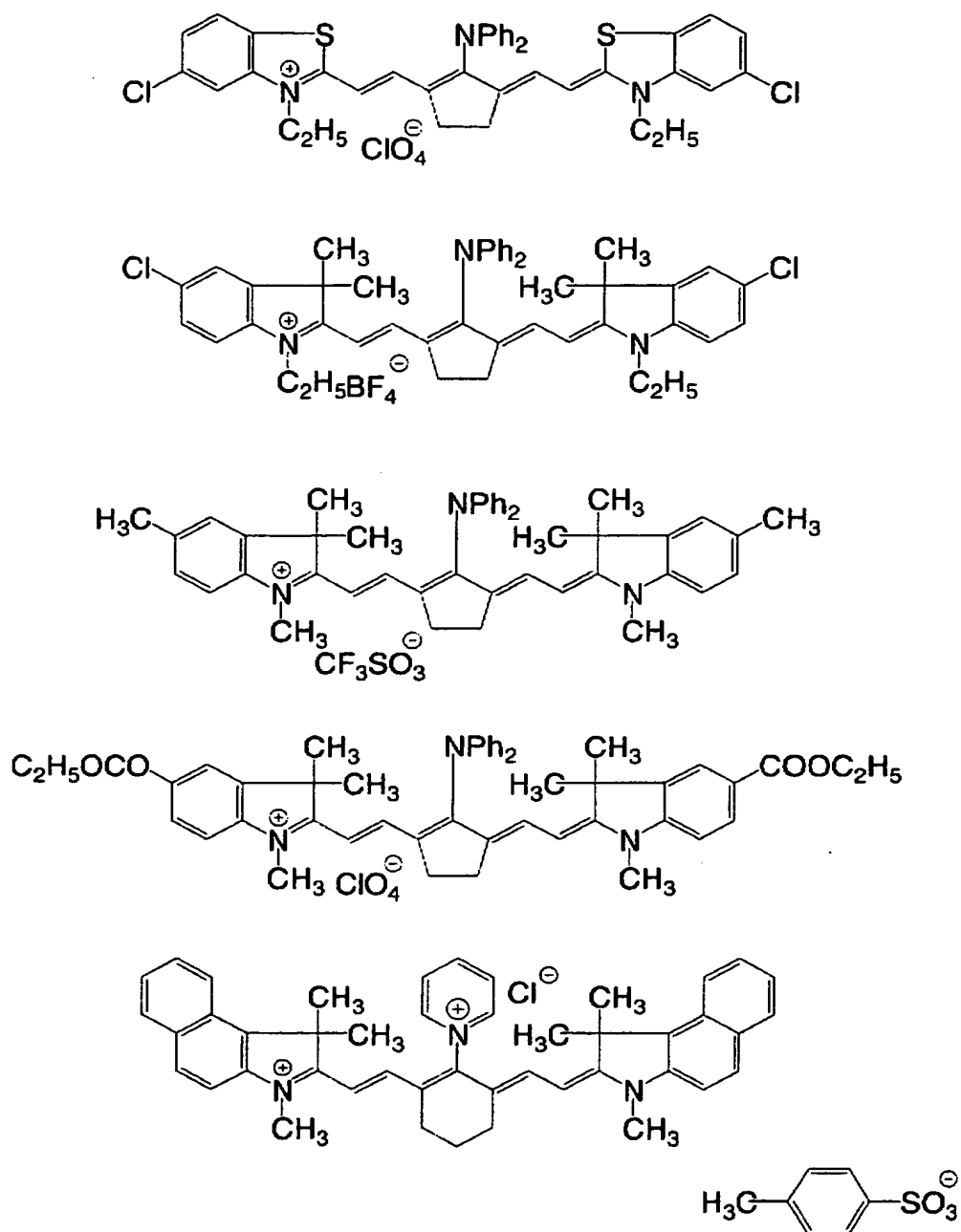
【0147】

【化 2 2】



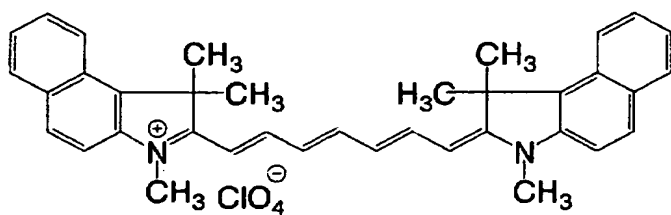
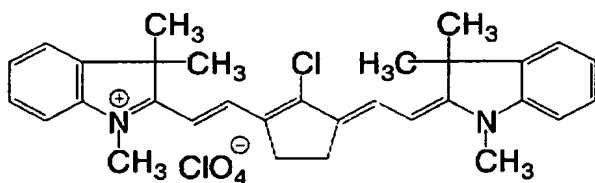
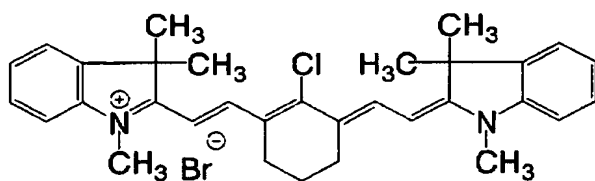
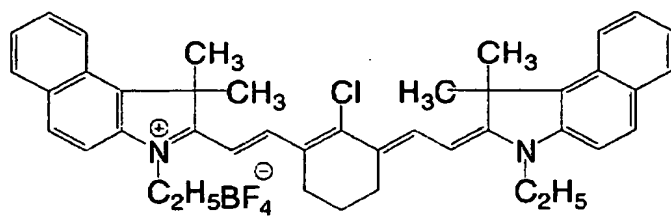
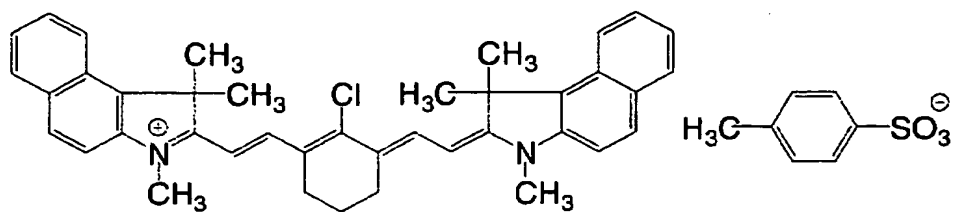
【 0 1 4 8 】

【化 2 3】



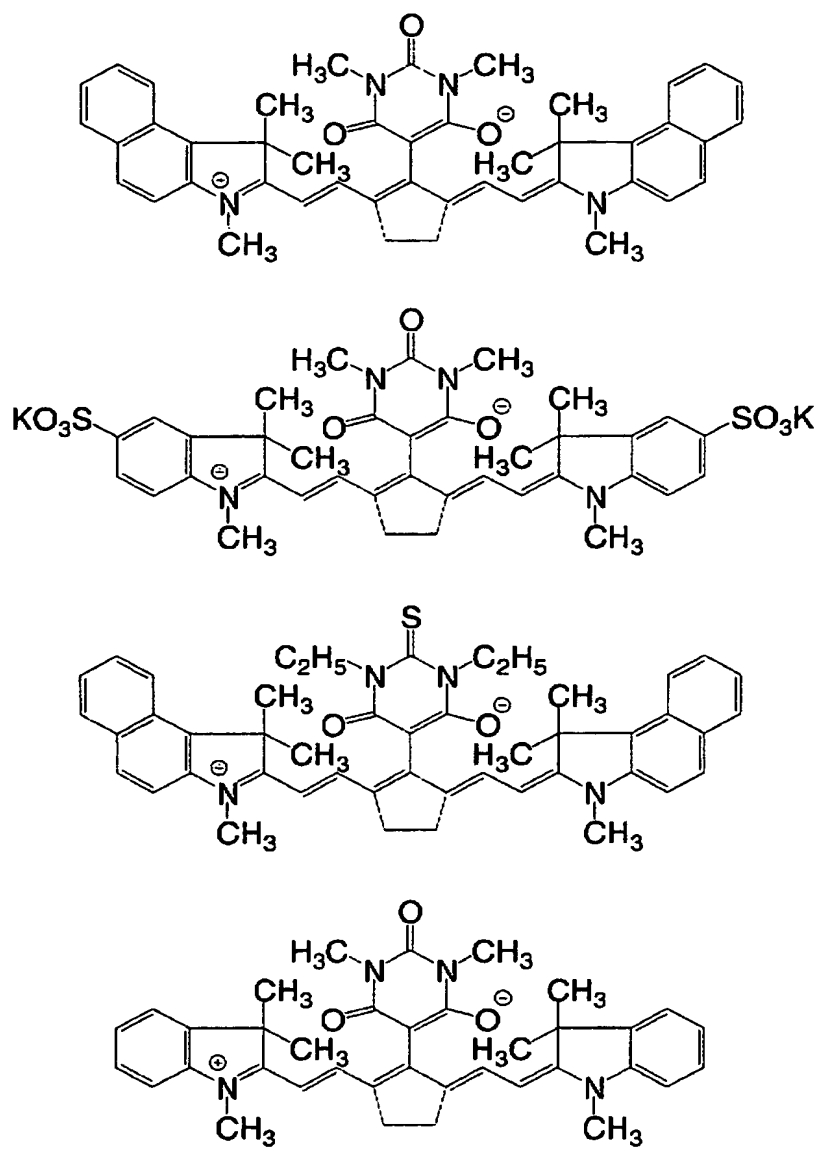
【0 1 4 9】

【化 24】



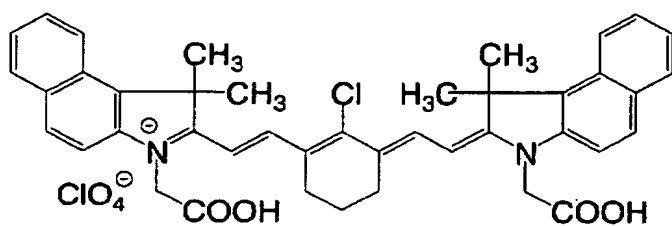
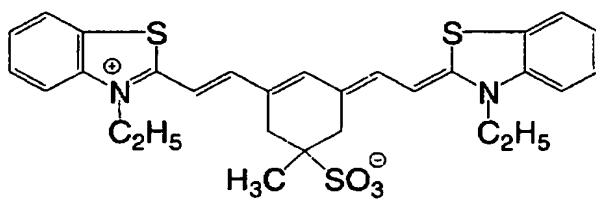
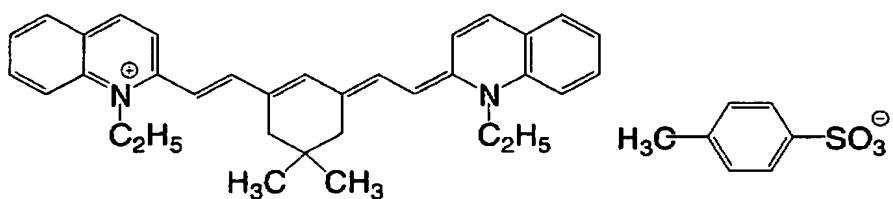
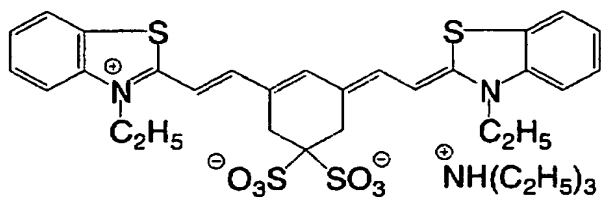
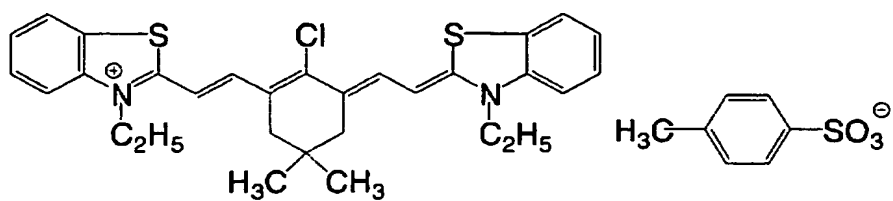
【0150】

【化 25】



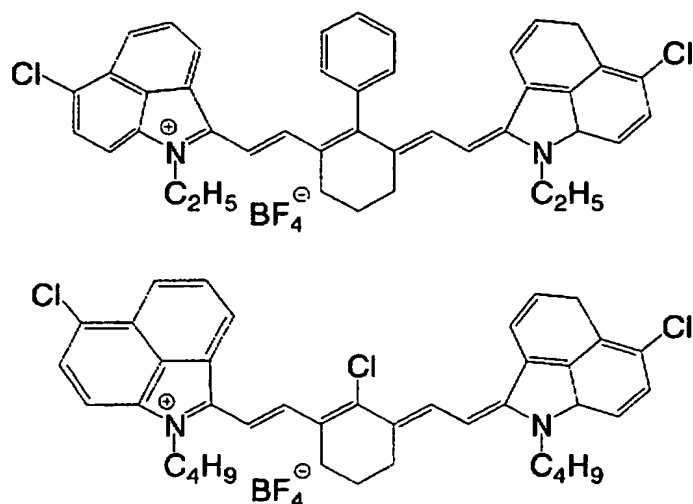
【0151】

【化 26】



【0152】

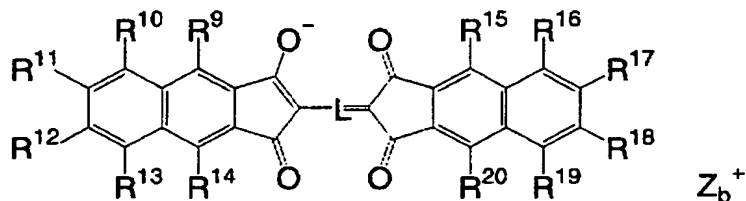
【化 27】



【0153】

【化 28】

一般式 (b)



【0154】

一般式 (b) 中、 L は共役炭素原子数 7 以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。 Z_b^+ は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ピリジニウム、アルカリ金属カチオン (Na^+ 、 K^+ 、 Li^+) などが挙げられる。 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{14}$ 及び $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{20}$ は互いに独立に水素原子又はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリアル基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、これらを 2 つ若しくは 3 つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

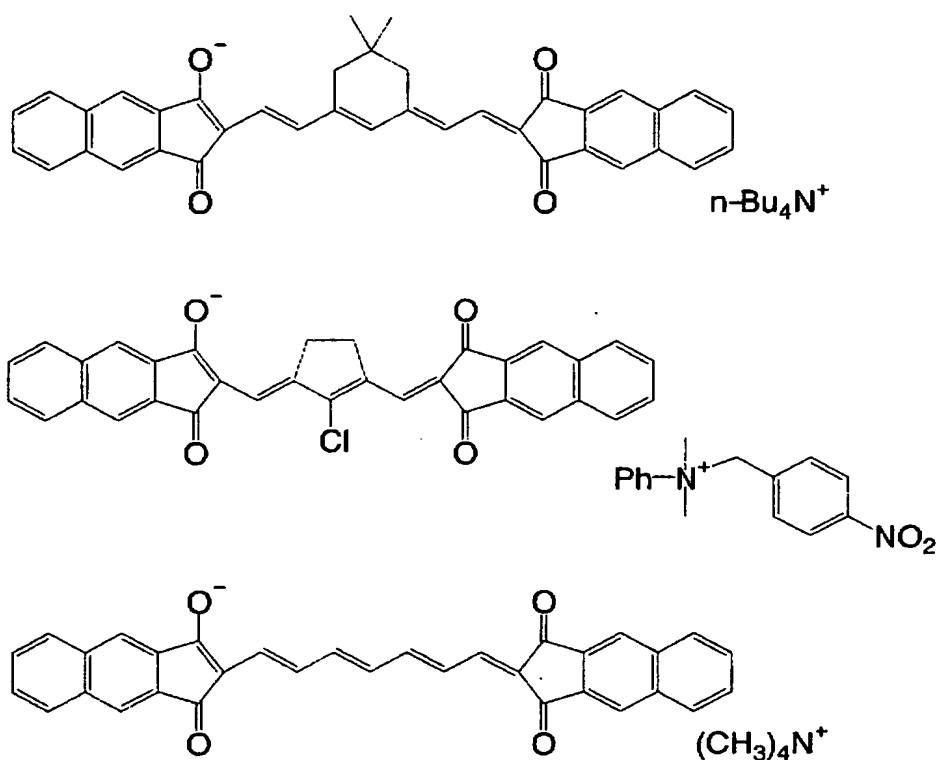
ここで、一般式 (b) 中、L が共役炭素原子数 7 のメチン鎖を表すもの、及び、 $R^9 \sim R^{14}$ 及び $R^{15} \sim R^{20}$ がすべて水素原子を表すものが入手の容易性と効果の観点から好ましい。

【0155】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (b) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0156】

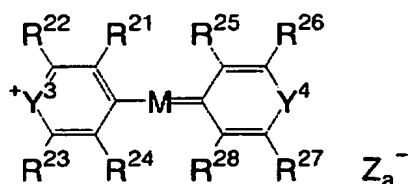
【化29】



【0157】

【化30】

一般式 (c)



【0158】

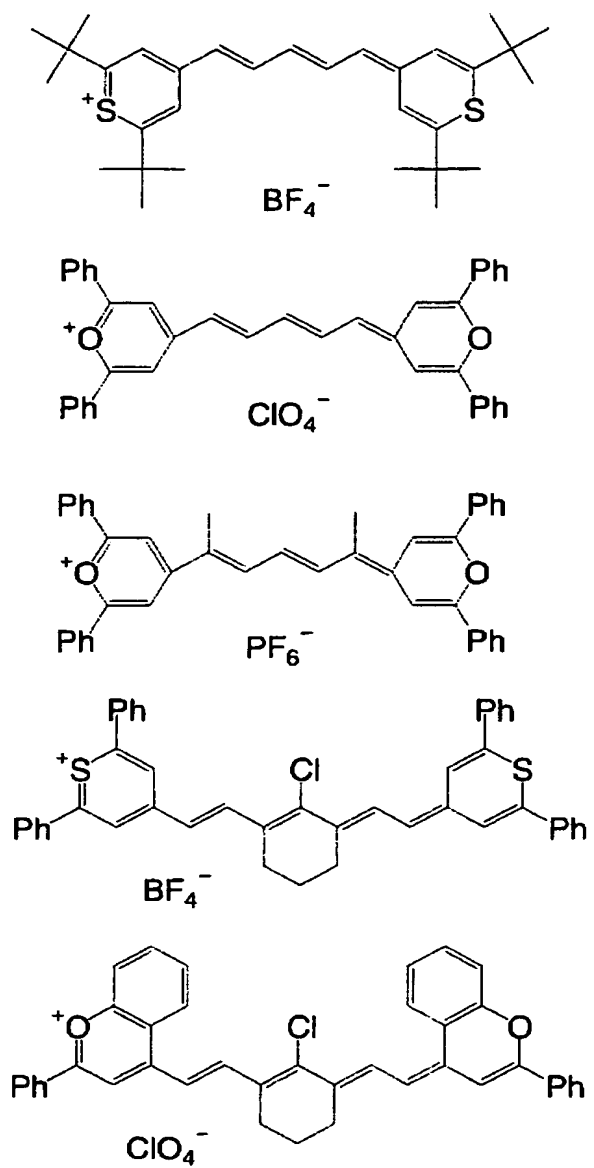
一般式 (c) 中、 Y^3 及び Y^4 は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。M は、共役炭素数 5 以上のメチン鎖を表す。 $R^{21} \sim R^{24}$ 及び $R^{25} \sim R^{28}$ は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中 Z^{a-} は対アニオンを表し、前記一般式 (a-1) における Z^{a-} と同義である。

【0159】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (c) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0160】

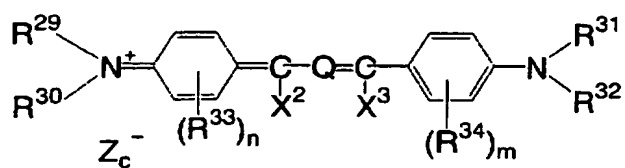
【化 3 1】



【0161】

【化 3 2】

一般式 (d)



【0162】

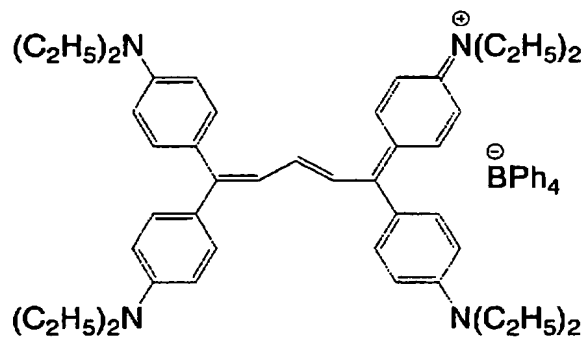
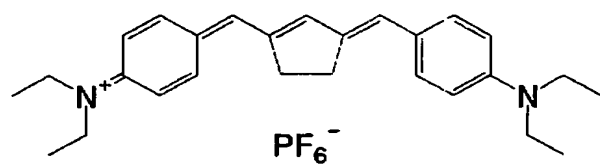
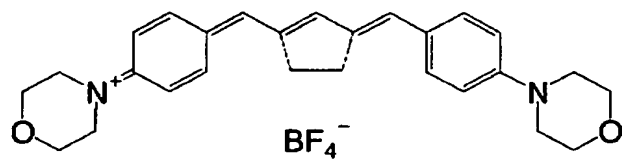
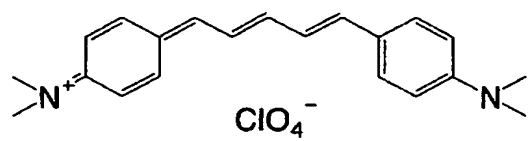
一般式 (d) 中、 $R^{29} \sim R^{32}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。 R^{33} 及び R^{34} は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、又はハロゲン原子を示す。 n 及び m は各々独立に0乃至4の整数を示す。 R^{29} と R^{30} 、又は R^{31} と R^{32} はそれぞれ結合して環を形成してもよく、また R^{29} 及び／又は R^{30} は R^{33} と、また R^{31} 及び／又は R^{32} は R^{34} と結合して環を形成してもよく、さらに、 R^{33} 或いは R^{34} が複数存在する場合に、 R^{33} 同士或いは R^{34} 同士は互いに結合して環を形成してもよい。 X^2 及び X^3 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。 Q は置換基を有していてもよいトリメチン基又はペンタメチン基であり、2価の有機基とともに環構造を形成してもよい。 Zc^- は対アニオンを示し、前記一般式 (a-1) における Za^- と同義である。

【0163】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (d) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0164】

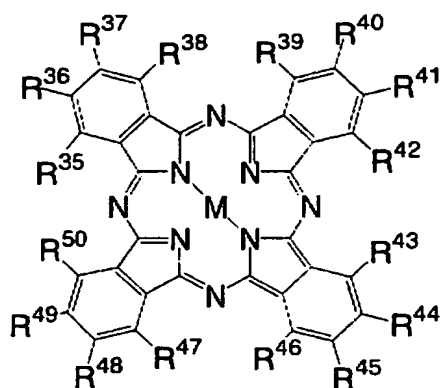
【化 3 3】



【 0 1 6 5 】

【化 3 4】

一般式 (e)



【0166】

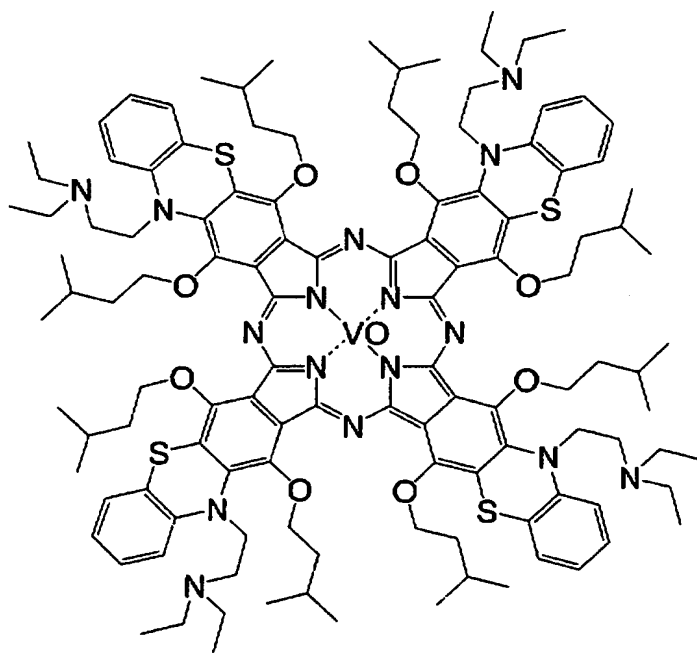
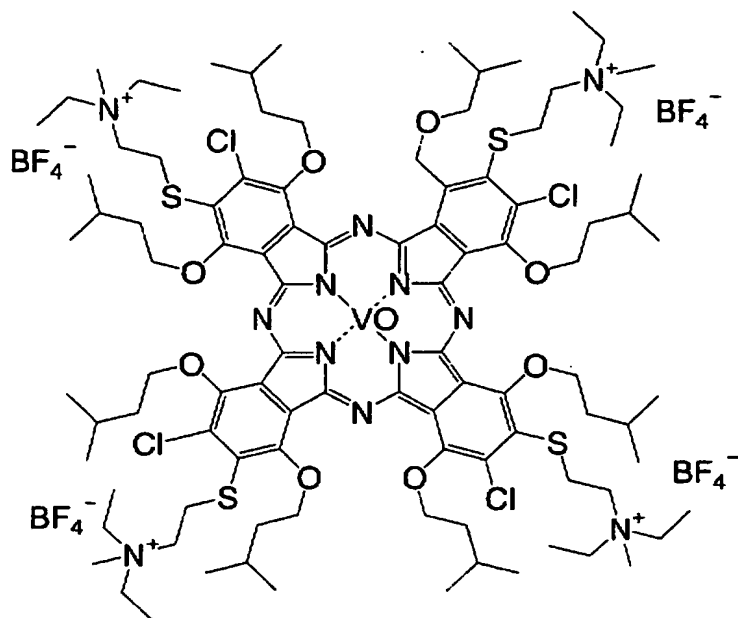
一般式 (e) 中、 $R^{35} \sim R^{50}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を有してもよい、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。Mは2つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表のIA、IIA、IIIB、IVB族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、ニッケル、マグネシウム、鉄、亜鉛、スズ、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましく、バナジウム、ニッケル、亜鉛、スズが特に好ましい。これら金属原子は原子価を適切にするために酸素原子、ハロゲン原子等と結合していてもよい。

【0167】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (e) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

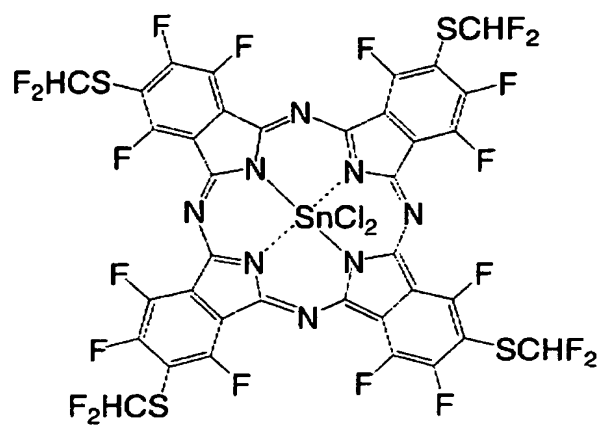
【0168】

【化 3 5】



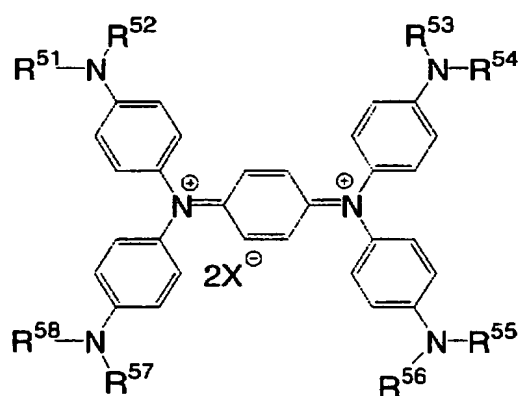
【0169】

【化 3 6】

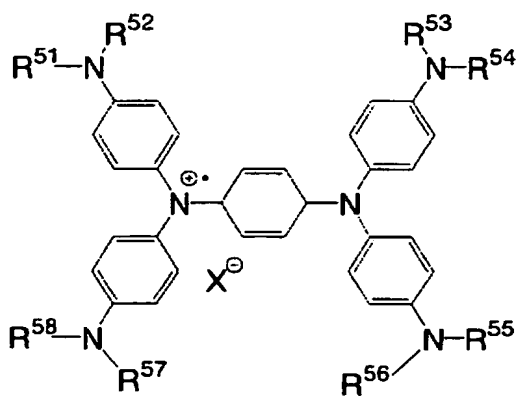


【0170】

【化 3 7】



一般式 (f-1)



一般式 (f-2)

【0171】

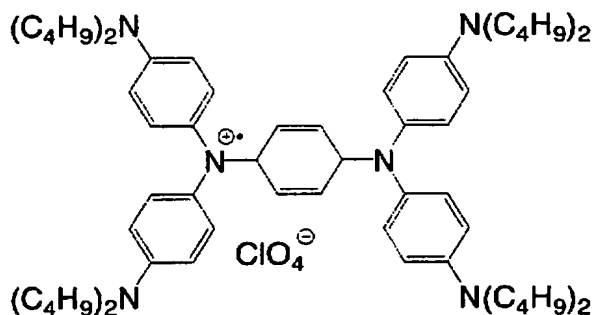
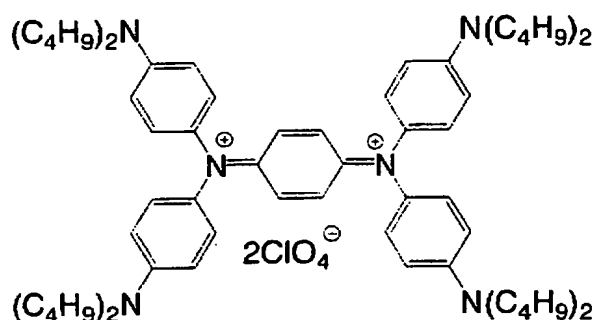
一般式 (f-1) 及び (f-2) 中、 $R^{51} \sim R^{58}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基を示す。 X^- は、前記一般式 (a-2) におけるものと同義である。

【0172】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (d) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0173】

【化38】



【0174】

上記以外の光熱変換剤としては、特開 2001-242613 号公報に記載の複数の発色団を有する染料、特開 2002-97384 号公報、米国特許第 6, 124, 425 号明細書に記載の高分子化合物に共有結合で発色団が連結された色素、米国特許 6, 248, 893 号明細書に記載のアニオン染料、特開 2001-347765 号公報に記載の表面配向性基を有する染料等を好適に用いることができる。

【0175】

本発明において光熱変換剤として使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が挙げられる。

【0176】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0177】

これらの顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0178】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の画像形成層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると画像形成層の均一性の点で好ましくない。

【0179】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0180】

これらの顔料若しくは染料は、画像形成層（記録層）を構成する全固形分に対し0.01～50質量%、好ましくは0.1～10質量%、染料の場合特に好ましくは0.5～10質量%、顔料の場合特に好ましくは0.1～10質量%の割合で添加することができる。顔料若しくは染料の添加量が0.01質量%未満であると感度が低くなる傾向があり、また50質量%を越えて配合すると、配合量の増加にしたがって記録層の均一性や、記録層の耐久性に好ましくない影響を与えるおそれが出てくる。また、用いられる染料若しくは顔料は単一の化合物であっても、2種以上の化合物を混合したものでもよく、複数の波長の露光機へ対応するために、吸収波長の異なる染料若しくは顔料を併用することも好ましくおこなわれる。

【0181】

〔その他の成分〕

本発明におけるポジ型画像形成層を形成するにあたっては、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えば、他のオニウム塩、 α -キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点では、好ましい。他のオニウム塩としては、前記一般式（1）で表されるオニウム塩以外のオニウムであって、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩、アジニウム塩等を挙げることができる。

【 0 1 8 2 】

本発明において用いられる他のオニウム塩として、好適なものとしては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)、特開平 5 - 1 5 8 2 3 0 号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第 4, 0 6 9, 0 5 5 号、同 4, 0 6 9, 0 5 6 号、特開平 3 - 1 4 0 1 4 0 号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第 4, 0 6 9, 0 5 5 号、同 4, 0 6 9, 0 5 6 号の各明細書に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第 1 0 4, 1 4 3 号、米国特許第 5, 0 4 1, 3 5 8 号、同 4, 4 9 1, 6 2 8 号の各明細書、特開平 2 - 1 5 0 8 4 8 号、特開平 2 - 2 9 6 5 1 4 号の各公報に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al. *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第 3 7 0, 6 9 3 号、同 2 3 3, 5 6 7 号、同 2 9 7, 4 4 3 号、同 2 9 7, 4 4 2 号、米国特許第 4, 9 3 3, 3 7 7 号、同 3, 9 0 2, 1 1 4 号、同 5, 0 4 1, 3 5 8 号、同 4, 4 9 1, 6 2 8 号、同 4, 7 6 0, 0 1 3 号、同 4, 7 3 4, 4 4 4 号、同 2, 8 3 3, 8 2 7 号、独国特許第 2, 9 0 4, 6 2 6 号、同 3, 6 0 4, 5 8 0 号、同 3, 6 0 4, 5 8 1 号の各明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979) に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988) に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

【 0 1 8 3 】

他のオニウム塩のなかでも、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適

なジアゾニウム塩としては、特開平5-158230号公報に記載のものがあげられる。

【0184】

上記他のオニウム塩における対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0185】

好適なキノンジアジド類としては、*o*-キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる*o*-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の*o*-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、*o*-キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、*o*-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられる*o*-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライターセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.)第339～352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物或いは芳香族アミノ化合物と反応させた*o*-キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号及び同第3,188,210号に記載されているベンゾキノン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロラ

イド又はナフトキノン- (1, 2) -ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0186】

さらに、ナフトキノン- (1, 2) -ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン- (1, 2) -ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な α -キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば、特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号などの各公報、米国特許第2, 797, 213号、同第3, 454, 400号、同第3, 544, 323号、同第3, 573, 917号、同第3, 674, 495号、同第3, 785, 825号、英国特許第1, 227, 602号、同第1, 251, 345号、同第1, 267, 005号、同第1, 329, 888号、同第1, 330, 932号、ドイツ特許第854, 890号などの各明細書中に記載されているものを挙げることができる。

【0187】

α -キノンジアジド化合物の添加量としては、好ましくは画像形成材料の全固形分に対し、1~50質量%、更に好ましくは5~30質量%、特に好ましくは10~30質量%の範囲である。これらの化合物は単一で利用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

【0188】

α -キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量としては、好ましくは画像形成材料の全固形分に対し、1~50質量%、更に好ましくは5~30質量%、特に好ましくは10~30質量%である。なお、本発明における添加剤と結着剤は、同一層へ含有させることが好ましい。

【0189】

また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸

類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4, 115, 128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ- Δ 4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号公報、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の画像形成材料中に占める割合は、0.05~20質量%が好ましく、より好ましくは0.1~15質量%、特に好ましくは0.1~10質量%である。

【0190】

また、本発明における画像形成層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP950517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平11-288093号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業（株）製）等が挙げられる。

シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、(株)チッソ社製、DBE-224, DBE-621, DBE-712, DBP-732, DBP-534、独Tegoco社製、Tegoco Glide 100等のポリアルキレンオキシド変性シリコンを挙げることが出来る。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の画像形成材料中に占める割合は、0.05～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

【0191】

本発明における画像形成層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンイドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0192】

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いること

ができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、画像形成材料の全固形分に対し、0.01～10質量%、好ましくは0.1～3質量%の割合で画像形成材料中に添加することができる。更に本発明の画像形成材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【0193】

また、これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類、さらには、特開平8-276558号公報に記載のヒドロキシメチル基を有するフェノール化合物、アルコキシメチル基を有するフェノール化合物、及び、本発明者らが先に提案した特開平11-160860号公報に記載のアルカリ溶解抑制作用を有する架橋性化合物などを目的に応じて適宜添加することができる。

【0194】

本発明の画像形成材料は、この画像形成層を適当な支持体上に形成してなるものであり、平版印刷版原版、カラープルーフ、ディスプレイ材料などのさまざまな用途に適用し得るが、特に赤外線レーザ露光によるダイレクト製版可能なヒーptom度対応平版印刷版原版として有用である。

【0195】

〔平版印刷版原版〕

以下に、本発明の画像形成材料を平版印刷版原版に適用する例を挙げて、具体的な態様について説明する。

【0196】

〔画像形成層〕

本発明の画像形成材料が適用される平版印刷版原版は、感光層（画像形成層）塗布液用成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。また、目的に応じて、保護層、樹脂中間層、バックコート層なども同様にして形成することができる。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、トルエン等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独或いは混合して使用される。

溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50質量％である。

【0197】

また、塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版の画像形成層についていえば、一般的に0.5～5.0 g/m²が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像形成層の皮膜特性は低下する。

さらに、画像形成層は、単層であってもよいし重層構造を有するものであってもよい。

【0198】

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナ

イフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

本発明における画像形成層中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、画像形成層全固形分中0.01～1質量%、さらに好ましくは0.05～0.5質量%である。

【0199】

〔樹脂中間層〕

平版印刷版原版には、必要に応じて、画像形成層と支持体の間に樹脂中間層を設けることができる。

この樹脂中間層を設けることで、露光によりアルカリ現像液への溶解性が向上する赤外線感応層である画像形成層が、露光面或いはその近傍に設けられることで赤外線レーザに対する感度が良好であるとともに、支持体と該赤外線感応層との間に高分子からなる樹脂中間層が存在し、断熱層として機能し、赤外線レーザの露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率良く画像形成に使用されることからの高感度化も図れるという利点を有する。また、未露光部においては、アルカリ現像液に対して非浸透性である画像形成層自体が樹脂中間層の保護層として機能するために、現像安定性が良好になるとともにディスクリミネーションに優れた画像が形成され、且つ、経時的な安定性も確保されるものと考えられ、露光部においては、溶解抑制能が解除された画像形成層の成分が速やかに現像液に溶解、分散し、さらには、支持体に隣接して存在するこの樹脂中間層自体がアルカリ可溶性高分子からなるものであるため、現像液に対する溶解性が良好で、例えば、活性の低下した現像液などを用いた場合でも、残膜などが発生することなく速やかに溶解し、現像性の向上にも寄与し、この樹脂中間層は有用であると考えられる。

【0200】

〔支持体〕

本発明に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラス

チックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、若しくは蒸着された紙、若しくはプラスチックフィルム等が含まれる。

本発明に係る支持体としては、特に平版印刷版原版に使用する場合、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々 10 質量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ 0.1 mm～0.6 mm 程度、好ましくは 0.15 mm～0.4 mm、特に好ましくは 0.2 mm～0.3 mm である。

【0201】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭 54-63902 号公報に

開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸或いはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0202】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1～80質量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60 A/dm²、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m²より少ないと耐刷性が不充分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号明細書、同第3,181,461号明細書、第3,280,734号明細書及び第3,902,734号明細書に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に、特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号明細書、同第4,153,461号明細書、同第4,689,272号明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0203】

本発明が適用される平版印刷版原版は、支持体上にポジ型の画像形成層を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を設けることができる。

下塗層成分としては、種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、

ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや β -アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0204】

この有機下塗層は、次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤若しくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤若しくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10質量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。

また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20質量%、好ましくは0.05～5質量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

有機下塗層の被覆量は、2～200mg/m²が適当であり、好ましくは5～100mg/m²である。上記の被覆量が2mg/m²よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m²より大きくても同様である。

【0205】

〔露光・現像〕

上記のようにして作製されたポジ型平版印刷版原版は、通常、像露光、現像処理を施される。

像露光に用いられる光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

【0206】

本発明が適用される平版印刷版原版の現像液及び補充液としては、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。

例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独若しくは2種以上を組み合わせ用いられる。

これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由は、ケイ酸塩の成分である酸化珪素 SiO_2 とアルカリ金属酸化物 M_2O の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号公報に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0207】

更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【0208】

現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤があげられる。更に現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水流水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合は、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0209】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0210】

本発明においては、画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば、特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗するこ

とにより行なう方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【0211】

以上のようにして得られた平版印刷版は、所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、或いは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0212】

整面液の塗布量は、一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ （乾燥質量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0213】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等につけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0214】

【実施例】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0215】**(支持体の作製)**

厚さ0.3mmのJIS-A-1050アルミニウム板を用いて、下記に示す工程を組み合わせることで支持体A、B、C、Dを作製した。

【0216】**(a) 機械的粗面化処理**

比重1.12の研磨剤(ケイ砂)と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。研磨剤の平均粒径は8 μ m、最大粒径は50 μ mであった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロン、毛長50mm、毛の直径は0.3mmであった。ナイロンブラシは ϕ 300mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ(ϕ 200mm)の距離は300mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は200rpmであった。

【0217】**(b) アルカリエッチング処理**

上記で得られたアルミニウム板に温度70℃のNaOH水溶液(濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%)をスプレーしてエッチング処理を行い、アルミニウム板を6g/m²溶解した。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0218】**(c) デスマット処理**

温度30℃の硝酸濃度1質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含

む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【0219】

(d) 電気化学的粗面化処理

60 Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10.5 g/リットル水溶液（アルミニウムイオンを5 g/リットル）、温度50℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8 msec、DUTY比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助陽極にはフェライトを用いた。使用した電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。

電流密度は、電流のピーク値で30 A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で220 C/dm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。

その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0220】

(e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%でスプレーによるエッチング処理を32℃で行い、アルミニウム板を0.20 g/m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0221】

(f) デスマット処理

温度30℃の硝酸濃度15質量%水溶液（アルミニウムイオンを4.5質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を

用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【0222】

(g) 電気化学的粗面化处理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化处理を行った。このときの電解液は、塩酸 7.5 g/リットル水溶液（アルミニウムイオンを 5 g/リットル含む。）、温度 35℃であった。交流電源波形は矩形波であり、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化处理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 50 C/dm²であった。

その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0223】

(h) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%でスプレーによるエッチング処理を 32℃で行い、アルミニウム板を 0.10 g/m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化处理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0224】

(i) デスマット処理

温度 60℃の硫酸濃度 25 質量%水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0225】

(j) 陽極酸化処理

電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも硫酸濃度 170 g/リットル（アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む。）、温度は 43℃であった。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

電流密度はともに約 30 A/dm^2 であった。最終的な酸化皮膜量は 2.7 g/m^2 であった。

【0226】

<支持体A>

上記 (a) ~ (j) の各工程を順に行い (e) 工程におけるエッチング量は 3.4 g/m^2 となるようにして支持体を作製した。

【0227】

<支持体B>

上記工程のうち (g) (h) (i) の工程を省略した以外は各工程を順に行い支持体を作製した。

【0228】

<支持体C>

上記工程のうち (a) 及び (g) (h) (i) の工程を省略した以外は各工程を順に行い支持体を作製した。

【0229】

<支持体D>

上記工程のうち (a) 及び (d) (e) (f) の工程を省略した以外は各工程を順に行い、(g) 工程における電気量の総和が 450 C/dm^2 となるようにして支持体を作製した。

【0230】

上記によって得られた支持体A、B、C、Dは続けて下記の親水化处理、下塗り処理を行った。

【0231】

(k) アルカリ金属ケイ酸塩処理

陽極酸化処理により得られたアルミニウム支持体を温度 30°C の3号ケイ酸ソーダの1質量%水溶液の処理層中へ、10秒間、浸漬することでアルカリ金属ケイ酸塩処理（シリケート処理）を行った。その後、井水を用いたスプレーによる水洗を行った。その際のシリケート付着量は 3.6 mg/m^2 であった。

【0232】

(下塗り処理)

上記のようにして得られたアルカリ金属ケイ酸塩処理後のアルミニウム支持体上に、下記組成の下塗り液を塗布し、80℃で15秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は16 mg/m²であった。

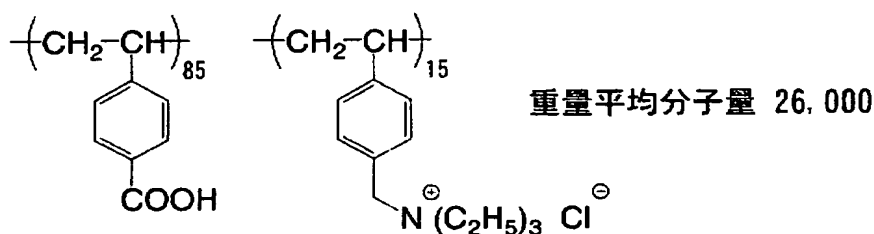
【0233】

<下塗り液組成>

・ 下記高分子化合物	0.3 g
・ メタノール	100 g
・ 水	1.0 g

【0234】

【化39】



【0235】

〔実施例1～8、比較例1～2〕

得られた支持体Aに、下記組成の第1層（下層）用塗布液を、ワイヤーバーで塗布したのち、150℃の乾燥オーブンで60秒間乾燥して塗布量を0.85 g/m²とした。

得られた下層付き支持体に、下記組成の第2層（上層）用塗布液をワイヤーバーで塗布した。塗布後、乾燥オーブンで、145℃で70秒間の乾燥を行い、総塗布量を1.15 g/m²として実施例1～8及び比較例1～2のポジ型平版印刷版原版を作製した。

【0236】

<第1層（下層）用塗布液>

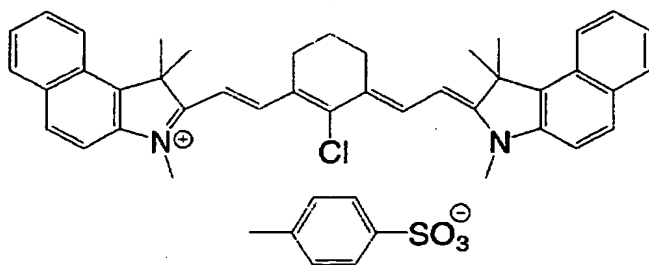
・ 共重合体1（下記により合成したもの）	2.133 g
----------------------	---------

- ・ シアニン染料 A (下記構造) 0.098 g
- ・ 2-メルカプト-5-メチルチオール
 1, 3, 4-チアジアゾール 0.030 g
- ・ シス- Δ^4 -テトラヒドロフタル酸無水物 0.100 g
- ・ 4, 4'-スルホニルジフェノール 0.090 g
- ・ p-トルエンスルホン酸 0.008 g
- ・ エチルバイオレットの対アニオンを
 6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの 0.100 g
- ・ 3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン 0.030 g
 ヘキサフルオロホスフェート
- ・ フッ素系界面活性剤 0.035 g
 (メガファック F-780、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・ メチルエチルケトン 26.6 g
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 13.6 g
- ・ γ -ブチロラクトン 13.8 g

【0237】

【化40】

シアニン染料 A



【0238】

<共重合体 1 の合成>

攪拌後、冷却管及び滴下ロートを備えた 500 ml 三ツ口フラスコにメタクリル酸 31.0 g (0.36 モル)、クロロギ酸エチル 39.1 g (0.36 モル)

）及びアセトニトリル 200 ml を入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン 36.4 g (0.36 モル) を約 1 時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、室温下で 30 分間混合物を攪拌した。

【0239】

この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド 51.7 g (0.30 モル) を加え、油浴にて 70℃ に温めながら混合物を 1 時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水 1 リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30 分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水 500 ml でスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することにより N-(p-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミドの白色固体が得られた (収量 46.9 g)。

【0240】

次に、攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた 20 ml 三ツ口フラスコに、N-(p-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド 4.61 g (0.0192 モル)、メタクリル酸エチル 2.58 g (0.0258 モル)、アクリロニトリル 0.80 g (0.015 モル) 及び N,N-ジメチルアセトアミド 20 g を入れ、湯水浴により 65℃ に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に、重合開始剤として 2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) (商品名: 「V-65」、和光純薬 (株) 製) 0.15 g を加え 65℃ に保ちながら窒素気流下 2 時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらに N-(p-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド 4.61 g、メタクリル酸メチル 2.58 g、アクリロニトリル 0.80 g、N,N-ジメチルアセトアミド 20 g 及び 「V-65」 0.15 g の混合物を 2 時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに 65℃ で 2 時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール 40 g を混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水 2 リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30 分混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより 15 g の白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの特定の共重合体 1 の重量平均分子量 (ポリスチレン標準) を測

定したところ 54, 000 であった。

【0241】

＜第2層（上層）用塗布液＞

- ・メタクリル酸エチルと2-メタクリロイロキシエチルコハク酸 0.030 g
の共重合体（モル比 67 : 33、重量平均分子量 92, 000）
- ・特定ノボラック樹脂（表13に記載） 0.300 g
- ・一般式（1）で表される化合物
（表13に記載のアンモニウム化合物） 0.012 g
- ・シアニン染料A（前記構造） 0.015 g
- ・エチルバイオレットの対アニオンを
6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの 0.012 g
- ・フッ素系界面活性剤 0.022 g
（メガファックF-780、大日本インキ化学工業（株）製）
- ・メチルエチルケトン 13.1 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 6.79 g

【0242】

[平版印刷版原版の評価]

平版印刷版原版の評価は、現像ラチチュード、感度、及び、焼きだめ性の各項目について行った。評価方法の詳細は下記の通りである。

【0243】

1. 現像ラチチュード

平版印刷版原版を、温度 25℃ 相対湿度 50% の条件下で 5 日間保存した後に、Creo 社製 Trendsetter 3244 にてビーム強度 9.0W、ドラム回転速度 150 rpm でテストパターンを画像状に描き込みを行った。

その後、下記 A 組成及び B 組成のアルカリ現像液における水の質量比率を変更することにより、希釈率を変えて電導度を变化させたものを仕込んだ富士写真フイルム（株）製 PS プロセッサ 900H を用い、液温を 30℃ に保ち、現像時間 22 秒で現像した。この時、画像部が溶出されず、かつ、現像不良の感光層残膜に起因する汚れや着色がなく良好に現像が行えた現像液の電導度の一番高いも

のと、一番低い物の差を現像ラチチュードとして評価した。

【0244】

<アルカリ現像液A組成>

- ・ $\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ ($\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1/1$ (モル比)) 4.0 質量%
- ・ クエン酸 0.5 質量%
- ・ ポリエチレングリコールラウリルエーテル 0.5 質量%
- (重量平均分子量 1,000)
- ・ 水 95.0 質量%

<アルカリ現像液B組成>

- ・ Dソルビット 2.5 質量%
- ・ 水酸化ナトリウム 0.85 質量%
- ・ ポリエチレングリコールラウリルエーテル 0.5 質量%
- (重量平均分子量 1,000)
- ・ 水 96.15 質量%

【0245】

2. 感度

平版印刷用基板に対し、Creo社製Trendsetter3244にて露光エネルギーを変えてテストパターンを画像状に描き込みを行った。

その後、上記現像ラチチュードの評価において画像部が溶出されず、かつ、現像不良の感光層残膜に起因する汚れや着色がなく良好に現像が行えた現像液の電導度の一番高いものと、一番低い物の中間（平均値）の電導度のアルカリ現像液で現像し、この現像液で非画像部が現像できる露光量（ドラム回転速度150rpmのときのビーム強度）を測定し、感度とした。数値が小さいほど高感度であると評価する。

【0246】

3. 焼きだめ性

露光後、25℃相対湿度70%の環境で一時間保存した後に、上記感度評価と同様の評価を行い、露光直後からの感度の低下度合いを焼きだめ性の指針とした。なお、数値は露光1時間後の感度を表し、当該数値が露光直後の感度に近いほ

ど焼きだめ性が良好であると評価する。

【0247】

＜実施例 1～8、比較例 1～2 の平版印刷版原版の評価＞

実施例 1～8 及び比較例 1～2 の各平版印刷版原版について、現像ラチチュード、感度、及び焼きだめ性を、上記した方法により評価した。現像液は現像液 B を用いた。その結果を表 13 に示す。

表 13 に示されるように、実施例 1～8 の平版印刷版原版は、現像ラチチュード及び感度を維持しながら、焼きだめ性の改良を実現していることが分かる。

【0248】

【表 13】

	ノボラック樹脂	アンモニウム化合物	感度(W)	焼きだめ性(W)	現像ラチチュード
実施例 1	P1	I-3	5.0	5.5	6
実施例 2	P1	I-13	5.0	5.5	6
実施例 3	P1	I-37	5.0	5.5	6
実施例 4	P1	II-3	5.0	5.5	6
実施例 5	P2	I-3	4.8	5.2	6
実施例 6	P2	I-13	4.8	5.2	6
実施例 7	P2	I-37	4.8	5.2	6
実施例 8	P2	II-3	4.8	5.2	6
比較例 1	C1	I-3	6.0	8.0	6
比較例 2	P1	A	6.0	6.5	2

ノボラック樹脂 P1…フェノールクレゾールーホルムアルデヒドノボラック
(フェノール:m-クレゾール:p-クレゾール=30:30:40、
重量平均分子量5500)

ノボラック樹脂 P2…フェノールクレゾールーホルムアルデヒドノボラック
(フェノール:m-クレゾール:p-クレゾール=60:30:10、
重量平均分子量4800)

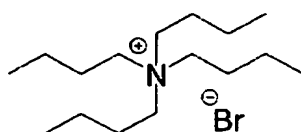
ノボラック樹脂 C1…クレゾールーホルムアルデヒドノボラック
(m-クレゾール:p-クレゾール=6:4、重量平均分子量5000)

【0249】

比較例 2 に用いた、アンモニウム化合物 A (アンモニウム A) を以下に示す。

【0250】

【化 4 1】



アンモニウム A

【0251】

(実施例 9～16、比較例 3～4)

得られた支持体 C に、下記組成の第 1 層（下層）用塗布液を、ワイヤーバーで塗布したのち、130℃の乾燥オーブンで60秒間乾燥して塗布量を0.60 g/m²とした。

得られた下層付き支持体に、下記組成の第 2 層（上層）用塗布液をワイヤーバーで塗布した。塗布後、乾燥オーブンで、150℃で60秒間の乾燥を行い、総塗布量を1.25 g/m²として実施例 9～16 及び比較例 3～4 のポジ型平版印刷版原版を作製した。

【0252】

<第 1 層（下層）用塗布液>

・ 共重合体 1	2.133 g
・ シアニン染料 A（前記構造）	0.098 g
・ 2-メルカプト-5-メチルチオ -1, 3, 4-チアジアゾール	0.030 g
・ シス-Δ ⁴ -テトラヒドロフタル酸無水物	0.100 g
・ 4, 4'-スルホニルジフェノール	0.090 g
・ p-トルエンスルホン酸	0.008 g
・ エチルバイオレットの対アニオンを 6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの	0.100 g
・ 3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン	0.030 g
ヘキサフルオロホスフェート	
・ フッ素系界面活性剤	0.035 g

(メガファック F-780、大日本インキ化学工業(株)製)

・メチルエチルケトン	26.6 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	13.6 g
・ジメチルスルホキシド	13.8 g

【0253】

<第2層(上層)用塗布液>

・メタクリル酸エチルと2-メタクリロイロキシエチルコハク酸 の共重合体(モル比67:33、重量平均分子量92,000)	0.030 g
・ノボラック樹脂(表14に記載)	0.300 g
・一般式(1)で表される化合物 (表14に記載のアンモニウム化合物)	0.016 g
・シアニン染料A(前記構造)	0.015 g
・フッ素系界面活性剤	0.022 g

(メガファック F-780、大日本インキ化学工業(株)製)

・メチルエチルケトン	13.1 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	6.79 g

【0254】

<実施例9~16及び比較例3~4の評価>

得られた実施例9~16及び比較例3~4の各平版印刷版原版について、実施例1と同様の方法で評価を行った。現像液は現像液Bを用いた。その結果を表14に示す。

表14に示されるように、実施例のサンプルは、現像ラチチュード及び感度を維持しながら、焼きだめ性改良を実現していることが分かる。

【0255】

【表 14】

	ノボラック樹脂	アンモニウム化合物	感度(W)	焼きだめ性(W)	現像ラチチュード
実施例 9	P3	I-2	5.5	5.75	8
実施例10	P3	I-9	5.5	5.75	8
実施例11	P3	II-7	5.5	5.75	8
実施例12	P3	IV-2	5.5	5.75	7
実施例13	P4	I-2	5.0	5.5	8
実施例14	P4	I-9	5.0	5.5	8
実施例15	P4	II-7	5.0	5.5	8
実施例16	P4	IV-2	5.0	5.5	7
比較例 3	C1	I-2	6.5	10.0	8
比較例 4	P3	A	6.0	6.5	3

ノボラック樹脂P3…フェノールクレゾールーホルムアルデヒドノボラック
(フェノール:m-クレゾール:p-クレゾール=40:40:20、
重量平均分子量5200)

ノボラック樹脂P4…フェノールキシレノールーホルムアルデヒドノボラック
(フェノール:2, 5-キシレノール=70:30、
重量平均分子量4600)

ノボラック樹脂C1…クレゾールーホルムアルデヒドノボラック
(m-クレゾール:p-クレゾール=6:4、重量平均分子量5000)

【0256】

比較例 4 に用いたアンモニウム化合物 A (アンモニウム A) は、比較例 2 において用いたものと同様である。

【0257】

(実施例 17～24、比較例 5～6)

得られた支持体 D に、下記組成の第 1 層 (下層) 用塗布液を、ワイヤーバーで塗布したのち、150℃の乾燥オーブンで60秒間乾燥して塗布量を0.81g/m²とした。

得られた下層付き支持体に、下記組成の第 2 層 (上層) 用塗布液をワイヤーバーで塗布した。塗布後、乾燥オーブンで、150℃で60秒間の乾燥を行い、総塗布量を0.99g/m²として実施例 17～24 及び比較例 5～6 のポジ型平版印刷版原版を作製した。

【0258】

<第 1 層 (下層) 用塗布液>

・ 前記共重合体 1	2. 133 g
・ シアニン染料 A (前記構造)	0. 098 g
・ シス- Δ^4 -テトラヒドロフタル酸無水物	0. 110 g
・ 4, 4'-スルホニルジフェノール	0. 090 g
・ p-トルエンスルホン酸	0. 008 g
・ エチルバイオレットの対アニオンを 6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの	0. 100 g
・ 3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン ヘキサフルオロホスフェート	0. 030 g
・ フッ素系界面活性剤 (メガファック F-780、大日本インキ化学工業 (株) 製)	0. 035 g
・ メチルエチルケトン	26. 6 g
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	13. 6 g
・ γ -ブチロラクトン	13. 8 g

【0259】

<第2層 (上層) 用塗布液>

・ メタクリル酸エチルと 2-メタクリロイロキシエチルコハク酸 の共重合体 (モル比 67 : 33、重量平均分子量 92, 000)	0. 030 g
・ ノボラック樹脂 (表 15)	0. 300 g
・ 一般式 (1) で表される化合物 (表 15 に記載のアンモニウム化合物)	0. 020 g
・ シアニン染料 A (前記構造)	0. 015 g
・ フッ素系界面活性剤 (メガファック F-780、大日本インキ化学工業 (株) 製)	0. 022 g
・ メチルエチルケトン	13. 1 g
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	6. 79 g

【0260】

<実施例 17 ~ 24 及び比較例 5 ~ 6 の評価>

得られた平版印刷版原版を前記の方法で評価を行った。現像液は現像液Aを用いた。その結果を表15に示す。

表15に示されるように、実施例17～24平版印刷版原版は、現像ラチチュード及び感度を維持しながら、焼きだめ性改良を実現していることが分かる。

【0261】

【表15】

	ノボラック樹脂	アンモニウム化合物	感度(W)	焼きだめ性(W)	現像ラチチュード
実施例17	P5	I-2	6.0	7.0	8
実施例18	P5	I-9	6.0	7.0	8
実施例19	P5	II-7	6.0	7.0	8
実施例20	P5	IV-2	6.0	7.0	7
実施例21	P6	I-2	6.0	7.0	8
実施例22	P6	I-9	6.0	7.0	8
実施例23	P6	II-7	6.0	7.0	8
実施例24	P6	IV-2	6.0	7.0	7
比較例5	C2	I-2	7.0	12.0	7
比較例6	P5	B	6.5	8.0	2

ノボラック樹脂P5…フェノールクレゾールーホルムアルデヒドノボラック
(フェノール:m-クレゾール:p-クレゾール=40:40:20、
重量平均分子量8000)

ノボラック樹脂P6…フェノールクレゾールーホルムアルデヒドノボラック
(フェノール:m-クレゾール:p-クレゾール=60:30:10、
重量平均分子量7700)

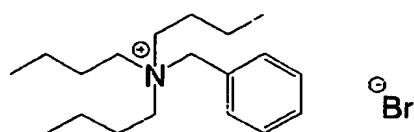
ノボラック樹脂C2…クレゾールーホルムアルデヒドノボラック
(m-クレゾール:p-クレゾール=7:3、重量平均分子量10000)

【0262】

比較例6において用いたアンモニウム化合物B（アンモニウムB）を以下に示す。

【0263】

【化 4 2】



アンモニウム B

【0264】

(実施例 25～32、比較例 7～8)

得られた支持体 D に以下の画像形成層塗布液を塗布し、150℃で1分間乾燥して、画像形成層を形成し、実施例 25～32 及び比較例 7～8 の平版印刷版原版を得た。乾燥後の塗布量は 1.55 g/m²であった。

【0265】

<画像形成層塗布液>

・ノボラック樹脂 (表 16 に記載)	1.0 g
・一般式 (1) で表される化合物 (表 16 記載のアンモニウム化合物)	0.05 g
・シアニン染料 A (前記構造)	0.05 g
・ビクトリアピュアブルー BOH の対アニオンを 1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.01 g
・フッ素系界面活性剤 (メガファック F-177、大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.05 g
・メチルエチルケトン	9.0 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	9.0 g

【0266】

<実施例 25～32 及び比較例 7～8 の評価>

得られた実施例 25～32 及び比較例 7～8 の各平版印刷版原版に対して、実施例 1 と同様の方法で評価を行った。現像液は現像液 A を用いた。その結果を表 16 に示す。

表 16 に示されるように、実施例 25～32 の平版印刷版原版は、現像ラチチ

ュード及び感度を維持しながら、焼きだめ性改良を実現していることが分かる。

【0267】

【表16】

	ノボラック樹脂	アンモニウム化合物	感度(W)	焼きだめ性(W)	現像ラチチュード
実施例 25	P7	I-2	4.0	4.5	5
実施例 26	P7	I-9	4.0	4.5	6
実施例 27	P7	II-7	4.0	4.5	5
実施例 28	P7	IV-2	4.0	4.5	5
実施例 29	P8	I-2	4.0	4.5	6
実施例 30	P8	I-9	4.0	4.5	6
実施例 31	P8	II-7	4.0	4.5	6
実施例 32	P8	IV-2	4.0	4.5	6
比較例 7	C2	I-2	5.5	8.0	5
比較例 8	P7	B	4.5	5.5	1

ノボラック樹脂P7…フェノールクレゾールーホルムアルデヒドノボラック
(フェノール:m-クレゾール:p-クレゾール=20:60:20、
重量平均分子量10200)

ノボラック樹脂P8…フェノールキシレノールーホルムアルデヒドノボラック
(フェノール:2,5-キシレノール=60:40、
重量平均分子量11000)

ノボラック樹脂C2…クレゾールーホルムアルデヒドノボラック
(m-クレゾール:p-クレゾール=7:3、重量平均分子量10000)

【0268】

比較例8において用いたアンモニウム化合物B（アンモニウムB）は、比較例6において用いたものと同様である。

【0269】

【発明の効果】

本発明によれば、ヒートモード対応ポジ型平版印刷版原版に有用であり、溶解性ディスクリに優れ、且つ、焼きだめ性が良好な画像形成材料を提供することができる。この画像形成材料が適用された平版印刷版原版は、現像ラチチュード及び感度を低下させることなく、焼きだめ性を向上させることができる。

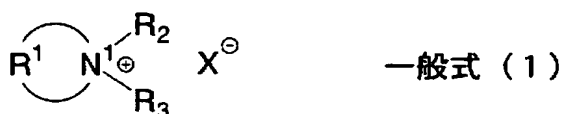
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ヒートモード対応ポジ型平版印刷版原版に有用であり、溶解性ディスクリミネーションに優れ、且つ、焼きだめ性が良好な画像形成材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも (A) 構造単位としてフェノールを含むノブラック型フェノール樹脂、(B) 光熱変換剤、及び (C) 下記一般式 (1) で表される化合物、を含有する画像形成層を有することを特徴とする画像形成材料である。一般式 (1) 中、 R^1 は N^1 原子を含む環構造を形成する残基を表す。 R^2 及び R^3 は、各々独立に有機基を表し、互いに結合して環構造を形成してもよい。また、 R^2 及び R^3 の少なくとも一方が、 R^1 と互いに結合して環構造を形成してもよい。 X^- は、有機酸又は無機酸の共役塩基を表す。

【化 1】



【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 1 5 9 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社